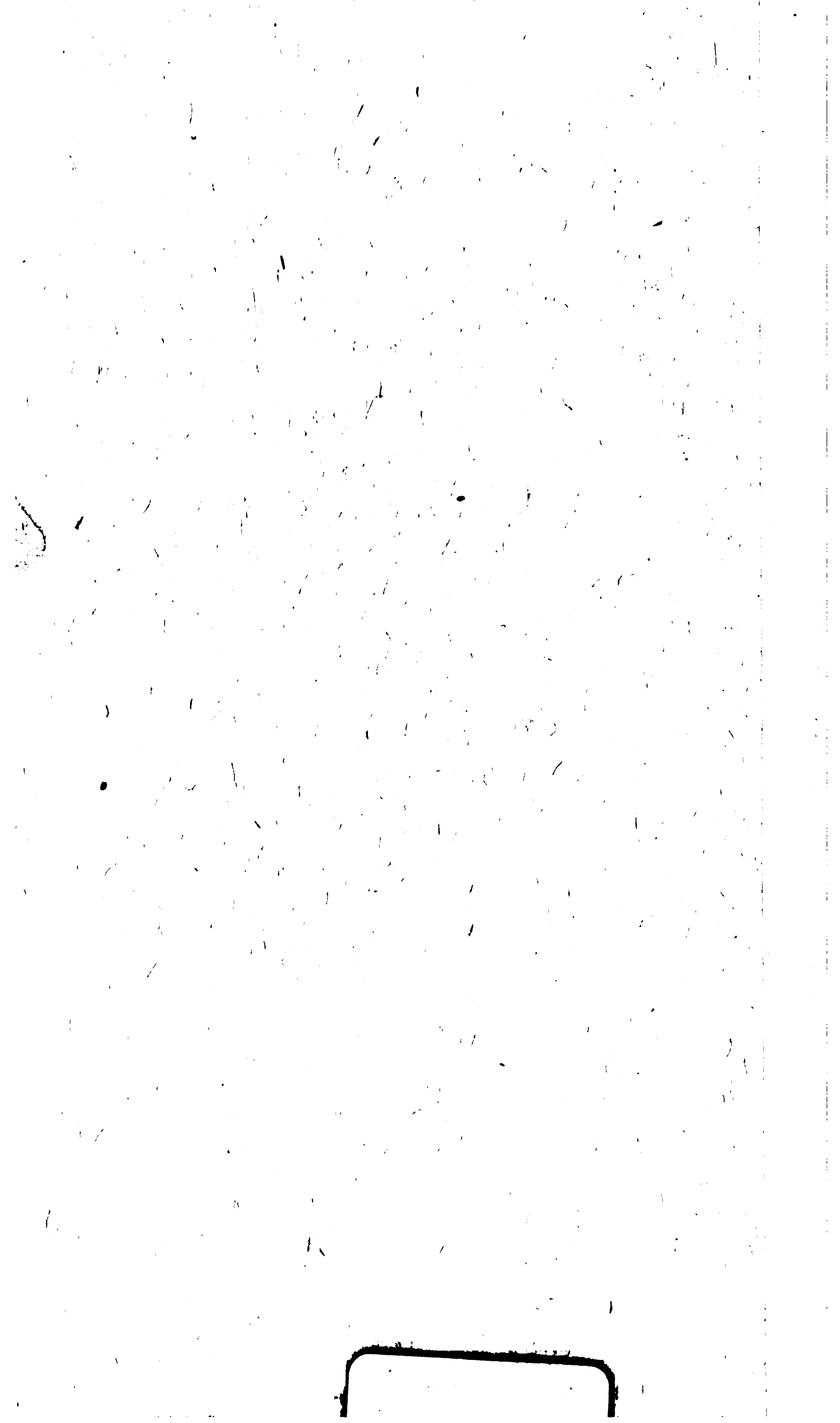
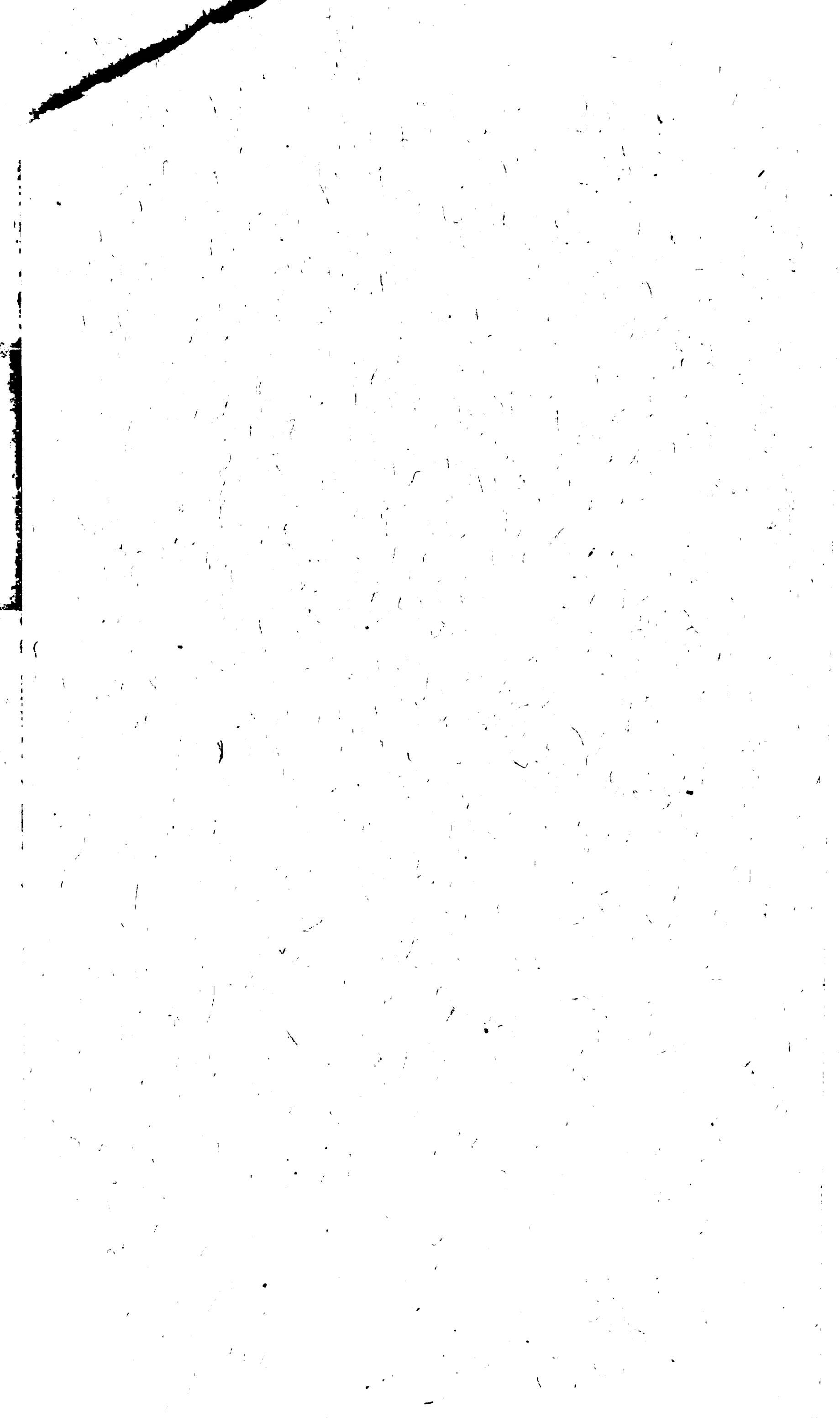
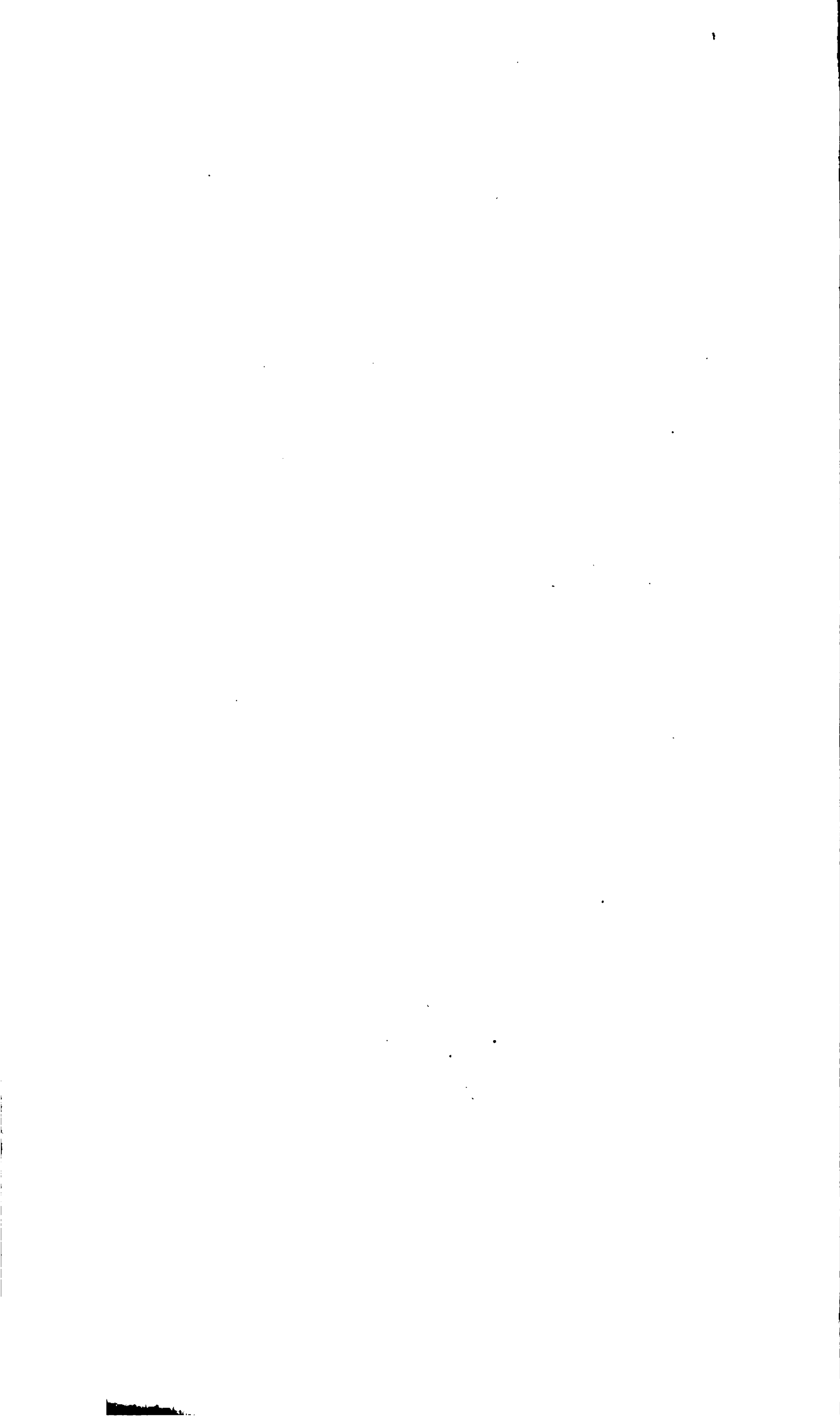

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06906838 9











JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

FRANZ WILHELM SCHWEIGGER-SEIDEL

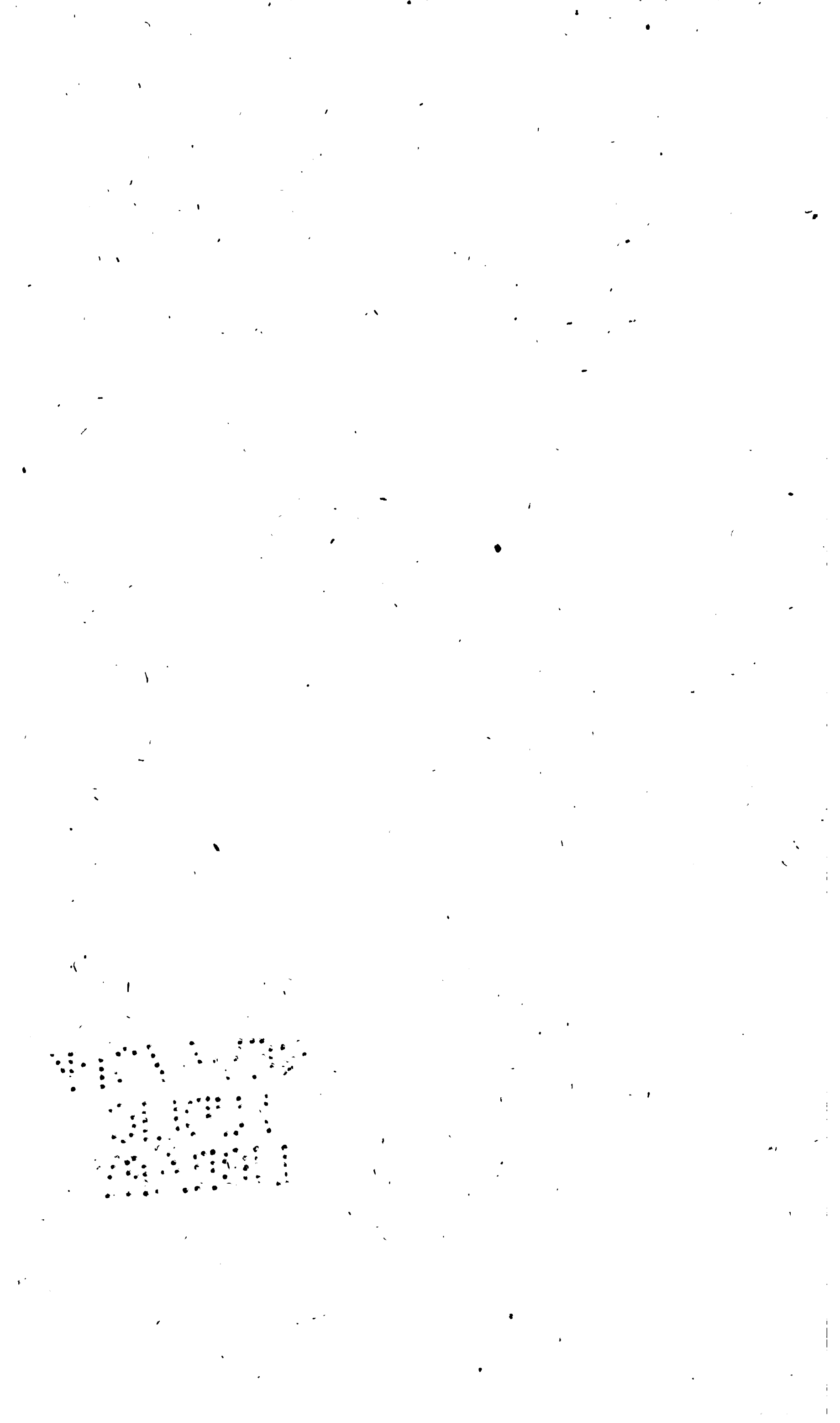
A. PROFESSOR DER MEDICIN ZU HALLE.

ERSTER BAND.

MIT ZWEI KUPFERTAFELN

LEIPZIG 1834.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Zur organischen Chemie und Physiologie.

I.

Das Kapnomor.

Neunzehnte Fortsetzung der Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper

von

Dr. Reichenbach *).

Bei der Darstellung der verschiedenen nähern Grundstoffe, die ich aus den empyreumatischen Gemengen ausgesondert habe, lag ich in beständigem Kampfe mit einer eigenen öligen Substanz, die sich auf keine Weise direct abscheiden liess, und

*) Fortsetzung von Bd. IX. S. 251. des *Neuen Jahrbuchs der Chemie und Physik.* Eine übersichtliche Zusammenstellung der durch Reichenbach's treffliche Untersuchungen bis jetzt gewonnenen Resultate soll in einem der nächsten Hefte mitgetheilt werden, um den Leser in den Stand zu setzen, auf diesem, für Wissenschaft und praktisches Leben gleich wichtigen, bisher in so tiefes Dunkel gehüllten, durch Reichenbach's unermüdete Forschungen jedoch immer mehr sich lichtenden Felde mit Leichtigkeit sich orientiren zu können.

Die ausführlichen, eine zusammenhängende Folge bildenden, Abhandlungen Reichenbach's im *Jahrb. der Chemie und Physik* sind, chronologisch geordnet, folgende:

1) *Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper.* (Erste Abhandlung. *Paraffin.*) Bd. XXIX. (oder Bd. LIX. der Gesammtreihe) 1830. S. 436—460.

2) *Beiträge* u. s. w. Erste Fortsetzung. *Ueber das Naphthalin.* N. Jahrb. Bd. I. (Bd. LXI. der Gesammtreihe) 1831. S. 175—196.

3) *Beiträge* u. s. w. Zweite Fortsetzung. *Ueber das Paraffin.* Ebend. S. 273—291.

4) *Beiträge* u. s. w. Dritte Fortsetzung. *Kritik der vom Herrn* Unverdorben *dem Ammoniak zur Seite gestellten sogenannten organischen Basen, des* ***Odorins, Animins, Olanins, Ammo-***

die mich meistens zu sehr mühsamen Umwegen zwang, um ihrer vollständig los zu werden. Diess war schon der Fall bei dem Eupion, das sie mit Russ brennen macht; dann beim Kreosot, dessen medicinische Wirksamkeit sie ungemein herabstimmt;

lins, ferner des *Krystallins*, *Fuscins* u. s. w. Ebend. S. 464—487 und Bd. II. (LXII.) 1831. S. 46—67.

5) *Beiträge* u. s. w. Vierte Fortsetzung. *Eupion*. Bd. II. (LXII.) 1831. S. 129—161.

6) *Beiträge* u. s. w. Fünfte Fortsetzung. *Ueber das Vorkommen des Cholesterins im Thiertheer*. Ebend. S. 273—304.

7—10) *Beiträge* u. s. w. Sechste, siebente, achte und neunte Fortsetzung. *Das Kreosot*. Bd. VI. (LXVI.) 1832. S. 301—318. 345—362. Bd. VII. (LXVII.) 1833. S. 1—25 und 57—72.

11) *Beiträge* u. s. w. Zehnte Fortsetzung. *Das Pittakall*. Bd. VIII. (LXVIII.) 1833. S. 1—7.

12) *Beiträge* u. s. w. Eilfte Fortsetzung. *Einige Beispiele schätzbarer Heilwirkungen des Kreosots*. Ebend. S. 57—67.

13) *Beiträge* u. s. w. Zwölfte Fortsetzung. *Ueber das Naphthalin des Herrn* Laurent *und das Paranaphthalin des Herrn* Dumas. Ebend. S. 228—234 und 239—248.

14 u. 15) *Beiträge* u. s. w. Dreizehnte und vierzehnte Fortsetzung. *Das Pikamar*. Ebend. S. 295—316. 351—367.

16) *Beiträge* u. s. w. Fünfzehnte Fortsetzung. *Ueber die Heilwirkungen und die Bereitung des Kreosots*. Ebend. S. 399—419.

17) *Beiträge* u. s. w. Sechzehnte Fortsetzung. *Ueber das Steinöl*. Bd. IX. (LXIX.) 1833. S. 19—29.

18) *Beiträge* u. s. w. Siebzehnte Fortsetzung. *Der Mesit (Essiggeist)*. Ebend. S. 175—186.

19) *Beiträge* u. s. w. Achtzehnte Fortsetzung. *Ueber den Holzgeist*. Ebend. S. 241—251.

Von kleineren, Berichtigungen und vorläufige Notizen enthaltenden, Aufsätzen Reichenbach's im *Jahrb. d. Ch. u. Ph.* sind noch zu nennen:

20) *Einige Bemerkungen über das Paraffin:* Bd. V. (LXV.) 1832. S. 295—297.

21) *Ueber das* Kreosot, *ein neues Product der trockenen Destillation organischer Körper*. Ebend. S. 461. 462.

22) *Ueber das Eupion*. Bd. VI. (LXVI.) 1832. S. 318—320.

23) *Vorläufige Nachricht von einem neuen Grundstoff in den Producten der trockenen Destillation, dem Pikamar*. Bd. VII. (LXVII.) 1833. S. 274—276.

Was von Reichenbach's Abhandlungen theils in unveränderten Abdrücken, theils in mehr oder weniger vollständigen Auszügen in

beim Pikamar, dessen spezifisches Gewicht sie vermindert; beim Mesit, dessen Löslichkeit in Wasser sie schwächt; beim Paraffin, dessen Festigkeit sie sich in den Weg legt u. s. f.

Um nun aus diesen Complicationen heraus und über deren Verhältnisse zur Klarheit zu kommen, habe ich der unbekannten Ursache davon eine eigene Untersuchung gewidmet, die mich auf die Entdeckung eines neuen nähern Bestandtheils der Producte der trockenen Destillation organischer Körper leitete. Die darüber geführte Arbeit ist nunmehr so weit herangekommen, dass ich es versuchen zu dürfen glaube, sie hier vorzulegen.

Darstellungsverfahren.

Man nimmt mit rohem Buchenholztheer, oder jedem andern Theere von der trockenen Destillation, eine bebrochene Rectification vor, in der Weise, dass man diejenigen Antheile, welche leichter sind als Wasser, absondert, und nur die andern, welche schwerer sind, in Arbeit nimmt. Man mengt sie so lange mit kohlensaurem Kali, als noch unter Umschütteln ein Aufbrausen erfolgt, wodurch die Essigsäure abgeschieden wird. Das Oel trennt man, und mengt es nun mit kalter Aetzkalilauge von einem spezifischen Gewichte von etwa 1,20, wobei man es fleissig durch einander schüttelt und dann sich klären lässt. Sollte es in der Kälte stocken, so stellt man es in die Wärme, und erhält es dadurch flüssig. (Das Stocken würde durch einen starken Pikamargehalt verursacht). Alles, was sich nicht aufgelöst hat und bei Behandlung mit neuer Lauge unlöslich bleibt, entfernt man aus der Arbeit. Die alkalische Auflösung bringt man nun in einem offenen Gefässe über Feuer, erwärmt langsam, und lässt kurze Zeit sieden. Nach dem Wiedererkalten, das man auf allmählig erlöschendem Feuer vor sich gehen lässt, zersetzt man mit verdünnter Schwefelsäure im klei-

andere Zeitschriften übergegangen, kann hier füglich unerwähnt bleiben; nur ein einziger Aufsatz Reichenbach's:

34) *Die Bereitung des Kreosots* in Poggendorff's Annalen. 1833. Bd. XXVIII. Stck. 1.

der auch in die zweite Ausgabe der Abhandlungen über *das Kreosot* (S. 115—125) aufgenommen worden, ist noch ausdrücklich hervorzuheben.

Die Red.

nen Ueberschusse; es wird reichlich schwarzbraunes Oel frei, das man noch heiss abhebt, in eine Retorte bringt, mit etwas Kalilauge versetzt, bis die Mischung beim Umschütteln alkalisch reagirt, und abdestillirt, jedoch nicht bis zur Trockene. — Das ölige Destillat, klar und blasfarbig, löst man nun in etwas schwächerer Kalilauge auf, etwa von 1,16, und verfährt damit ganz auf dieselbe Weise, indem man erst einen Antheil, der ungelöst blieb, absondert und hinweggibt, bis an das Sieden offen erwärmt und erkalten lässt, dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, das freigewordene Oel abzieht, mit etwas Kali entsäuert und alkalisch macht, und wieder destillirt. — Dasselbe wiederholt man zum zweiten Male ganz so, nur mit einer Lauge von 1,12; endlich zum dritten, oder besser noch vierten Male mit Laugen von 1,08, und von 1,05, spez. Gewicht. Allemal wird man bei der alkalischen Auflösung eine Abtheilung ungelösten Oels übrig behalten, die jedesmal kleiner ausfällt, ausser zuletzt, wo in der Lauge alles klar sich auflöst ohne Ueberrest. Derjenige ungelöste Ueberrest nun, welcher der letzte erscheint, enthält das gesuchte Oel im verhältnissmässig am wenigsten unreinen Zustande, und dieser ist es, dessen man sich, mit Hinwegschaffung alles übrigen, bemächtigt, und zur weitern Verarbeitung bedient. Sollte diese letzte von der schwächsten alkalischen Lauge nicht aufgelöste Oelportion in zu geringer Menge erscheinen, so vereinigt man mit ihr die vorletzte, welche ihr an relativer Reinheit am nächsten kommt. Eine Beurtheilung dieses Verfahrens nach Ursache und Wirkung wird am Ende folgen.

Bis hierher ist die Arbeit der Hauptsache nach dem Gange der Kreosotbereitung gefolgt. Nun entfernt sie sich aber von ihm, indem man die Laugenlösungen verlässt, die dem Hauptbestandtheile nach Kreosot enthalten, und sich mit dem beschäftigt, was diese nicht auflösten und dem Hauptbestandtheile nach aus dem neuen Stoffe besteht. Es ist nicht frei von Kreosot, von dem es einen Antheil festhielt, und muss daher vorerst auf's Neue mit concentrirter Kalilauge von 1,20, versetzt und anhaltend stark geschüttelt, dann geklärt, von der Lauge abgenommen, und destillirt werden. (Diese Lauge mit Schwefelsäure zersetzt, entlässt Kreosot). Das Destillat erscheint jetzt farblos. Darauf mischt man vorsichtig und allmählig unter Umrühren

dem Raume nach gleiche Menge rauchendes Vitriolöl mit dem Oele; es erhitzt sich dabei, kocht aber nicht, bräunt sich auch nicht, entwickelt kaum einige Spuren von schweflichter Säure, und bleibt klar, wird aber roth. Ist die vorhergehende Arbeit gut vollbracht, so löst sich das Oel ohne allen Rückstand im Vitriolöl ohne Trübung, und ohne nach einiger Zeit ein klares weisses Oel auf der Oberfläche der Mischung abzusondern. Erschiene ein solches dennoch, so wäre es unreines Eupion, und ein Beweis, dass die Behandlung mit stufenweise schwächern Laugen unvollkommen vollbracht worden wäre, und dass die Arbeit kein Vertrauen verdiene. Die schwefelsaure Lösung lässt man einige Stunden stehen, bis sie kalt geworden, und mischt sie dann mit einer doppelten Menge Wasser. Sie erwärmt und trübt sich, und scheidet nach der Klärung eine kleine Menge Oel aus, das aufschwimmt, abgenommen und entfernt wird. Darauf neutralisirt man die Mischung mit Ammoniak, lässt sie ruhig sich klären, schöpft das wenige, was sich ausscheidet, ab, und bringt sie klar in eine Glasretorte zum Destilliren. Es geht erst ammoniakalisches Wasser über, und eine kleine Menge Oel, die man beide hinwegschüttet. Darauf folgt die grössere Menge fast reines Wasser. Zuletzt, wenn der Rückstand trocken zu werden beginnt, tritt bei verstärkter Hitze Oel über, das an das Ammoniaksalz fest gebunden war. Man sammelt dieses für sich, löst es nochmals in gleicher Menge Vitriolöl auf, verdünnt es mit Wasser, neutralisirt mit Ammoniak, destillirt die Mischung, die nun blos ammoniakalisches Wasser, aber kein darüber schwimmendes Oel mehr liefert, und treibt endlich von dem trockenen sauren schwefelsauren Ammoniak das gebundene Oel für sich ab. Man wäscht es jetzt mit etwas Kalilauge durch, und destillirt es ein bis zweimal mit Wasser bei schwacher Siedhitze langsam ab, mit der Vorsicht, dass man das Destillat bebricht, und die Arbeit endigt, wenn das übergehende Oel ein spez. Gewicht von 0,98 zu erreichen und in der Siedhitze 185° C. zu übersteigen beginnt. Es bleibt dann in der Retorte ein mit etwas Fremdartigem verunreinigter kleiner Oelrest zurück. Endlich digerirt man mit mehrmal erneutem frisch geschmolzenem Chlorkalzium, und rectifizirt schliesslich für sich über einer Weingeistlampe. — Man hat nun ein eigenthümliches reines Oel, für welches

ich den Namen *Kapnomor* vorschlage, von καπνος, Rauch, und μοῖρα, Antheil, so dass sein Name so viel bezeichnet als: *Rauchtheil*. Die mittlere Sylbe wird kurz, die hintere lang.

Physisches Verhalten.

Das Kapnomor ist eine *durchsichtige, wasserklare* und *farblose Flüssigkeit*. Es hat ein *starkes Lichtbrechungsvermögen*. Sein *Lichtbrechungsvermögen* ist so gross, als das des Kreosots; es irisirt daher in geschliffenen Glasgefässen beständig sehr lebhaft und schön.

Sein *Geruch* ist nicht besonders stark, aber angenehm; wenn man es auf der flachen Hand zerreibt, so fällt er gewürzhaft aus; Manche vergleichen ihn mit Ingwer, Andere mit Rum oder Punsch.

Der *Geschmack* erscheint im ersten Augenblicke kaum merklich, nach einigen Secunden aber fängt er an, beissend zu werden, und diess steigt dann schnell ziemlich bis an's Unerträgliche, ist aber dabei weder bitter noch sauer noch süss, und verschwindet bald ohne alle Spur.

Für's *Gefühl* zeigt es sich nur schwach, oder gar nicht fettig, und kommt bei gewöhnlicher Temperatur an Consistenz und Dünnflüssigkeit ungefähr mit dem Wasser überein.

Sein *spezifisches Gewicht* habe ich bei 0,718'' Barometer- und 20° C. Thermometerstand gefunden = 0,9775.

Seine *Capillaritätshöhe*, mit der des Wassers = 100 in einer Glasröhre von 1,5mm lichten Durchmessers verglichen, fand ich bei einer Temperatur von 20° C. = 45,10.

Die räumliche *Grösse seiner Tropfen*, in eben der Art ausgemittelt, wie ich diess in meinen Abhandlungen über das Kreosot, Pikamar etc. angegeben, verhält sich zu denen des Wassers wie 0,507 zu 1,000, indem ich zu Erfüllung eines Raumes, den 100 Wassertropfen einnehmen, 197 Tropfen Kapnomor nöthig hatte.

Die *Siedhitze* tritt ein bei + 185° C., wenn das Barometer auf 0,718mm. und das Centesimalthermometer auf 20° steht. Es verdampft bei dieser Temperatur ohne allen Rückstand. Bei der Destillation erfordert es grosse Hitze, und geht Anfangs langsam, bei raschem Sieden aber schnell und leicht in die Vorlage über.

Der *Gefrierpunct* tritt bei einer Erkältung von — 21° C. noch nicht ein.

Die *Ausdehnung bei der Erwärmung* von + 20° C. bis zu 185° C, also bis zur Siedhitze, in einer cylindrischen Glasröhre gemessen, erhebt sich von 100 auf 115,79.

Es erzeugt *Fettflecke* auf Papier, in welches, wenn es geleimtes Schreibpapier ist, ein Tropfen innerhalb 8 Minuten einzieht. Druckpapier bedarf nur einige Secunden. Der Luft überlassen verflüchtigt es sich, und ist in 1 bis 1½ Stunden *verschwunden*, ohne irgend eine Spur zu hinterlassen. Erwärmt man das Papier nur wenig, so verschwindet er unverzüglich, das Papier bleibt farblos, und zeigt auch dann keine Spur, wenn man es nachher in Wasser taucht.

Ein Tropfen auf einer Glasplatte *verdunstet* gänzlich, ohne Spur zu lassen, und bedarf dazu bei mittlerer Lufttemperatur an einem ruhigen Orte 22 Stunden.

Es ist ein vollkommener *Nichtleiter der Elektricität*, und lässt, selbst etwas wasserhaltig, das so empfindliche Bohnenbergersche Elektroscop unangeregt, wenn es in die Zuleitungslinie eingeschoben wird.

Chemisches Verhalten.

Das Kapnomor ist ein *indifferenter Körper*, und reagirt unter allen Verhältnissen, in denen es frei wirken kann, für sich, in Weingeist, Wasser etc. weder auf Lakmus noch auf Curcuma.

Zum *Sauerstoffe* zeigt es bei gewöhnlicher Temperatur keine lebhafte Verwandschaft. In einem halbgefüllten Glase, der Luft und dem Lichte überlassen, geht es keine Veränderung ein. Siedet man es einige Zeit an offener Luft, so verändert es weder Farbe noch Consistenz. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt es sich ohne Docht nicht entzünden; an diesem aber brennt es ruhig fort, und entwickelt dabei ziemlich starken *Russrauch*. Auf dem Platinlöffel erhitzt, lässt es sich entzünden, und verbrennt dann ohne allen Rückstand. An einem damit benetzten Papierstreifen entzündet, weicht es beim Brennen vor der Flamme zurück.

Rothes Bleioxyd mit Kapnomor längere Zeit gesotten wirkt nicht darauf. Selbst

Rothes Quecksilberoxyd wird in der Siedhitze nicht davon angegriffen.

Kupferoxyd wird siedend nicht nur nicht angegriffen, sondern nicht einmal aufgelöst, wie es andere empyreumatische Oele zu thun pflegen; es lässt das Kapnomor ganz farblos.

Mangansäurelösung, kalt mit Kapnomor zusammengeschüttelt, wird reichlich gebräunt, und Manganoxydhydrat gefällt.

Salpetersäure von 1,230 färbt es dunkelbraun, und wird gelb dabei, stärkere von 1,450 erhitzt sich damit, färbt es erst grün, dann braun; concentrirte braust unter Erhitzung und Ausstossen von braunen Dämpfen heftig auf, und färbt das Oel unter Zersetzung klar braun. Ueberlässt man das Product einige Tage an einem kalten Orte der Ruhe, so füllt sich das übriggebliebene Oel mit Krystallen eines andern neuen Körpers, auf den ich zurückkommen werde. Ausserdem bildet sich Kohlenstickssäure und Oxalsäure, letztere in grosser Menge.

Alle diese Verhältnisse, und zwar namentlich, dass es Quecksilberoxyd siedend aushält, der Einwirkung der Salpetersäure aber unterliegt, zeigen, dass das Kapnomor an Verwandschaft zum Sauerstoffe dem Kreosot und Pikamar ungleich nachsteht, dagegen dem Eupion und Paraffin, auch dem Mesite, vorgeht, und sich auf diese Weise in die Mitte zwischen diese Körper stellt.

Chlor, in kaltem Strome durchgeführt, wird in ungewöhnlicher Menge verschluckt, erwärmt sich damit, scheidet sogleich das Wasser aus, wenn welches noch darin enthalten ist, und verändert sich in Salzsäure, die man in Dämpfen entweichen sieht. Das Kapnomor wird dabei in einen neuen öligen Körper umgebildet, der ungleich schwerer, dickflüssiger, ungefärbt und in Wasser unlöslich ist. Durch Sieden verändert er sich nicht. Ist das Kapnomor mit der geringsten Spur desjenigen Oels verunreinigt, aus welchem das Pittakall seine Entstehung ableitet, so entsteht gleich mit dem Eintritt der ersten Chlorblasen violette Färbung, die in Gelb umschlägt, sobald das Kapnomor mit Chlor gesättigt ist.

Brom mischt sich unter Erhitzen, Aufbrausen und Entwicklung von Bromdämpfen rasch damit zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, wenn davon nicht zu viel zugesetzt wird. Es entsteht eine Säure, wahrscheinlich Hydrobromsäure, und

eine neue ölige Substanz. Diese und jene, die sich mit Chlor bildet, sind ohne Zweifel dem Chloral und dem Bromal analoge Producte, und einer nähern Untersuchung werth. Bromwasser, mit Kapnomor geschüttelt, wird sogleich entfärbt, und das Brom ausgezogen.

Jod wird kalt in Menge mit brauner Farbe aufgelöst, explodirt aber nicht damit, wie mit den ätherischen Oelen der Vegetabilien. Jodwasser wird schnell ausgezogen und entfärbt.

Schwefel löst sich kalt in nicht unbeträchtlicher, erwärmt aber in bedeutender Menge auf, wovon beim Erkalten ein Antheil auskrystallisirt.

Selen wird kalt kaum angeregt, erhitzt wird ein kleiner Antheil aufgelöst, und das Oel färbt sich goldgelb, während des Siedens entweichen Selendämpfe; beim Erkalten fällt ein Theil Selen wieder heraus, und die Farbe wird blässer.

Phosphor löst sich schon kalt auf. Das Oel wird davon im Dunkeln leuchtend, wenn es mit der Hand erwärmt wird.

Kalium entwickelt nur einige Bläschen, und wird dann ruhig, umzieht sich aber langsam mit brauner Rinde; beim Erhitzen entwickelt es mehr Bläschen, färbt das Oel gelb und bildet braune Flocken schneller, die sich in eben dem Maasse mehren, als das Kalium sich vermindert. Aber selbst im Sieden geht diese Zersetzung nicht sehr rasch von Statten. Beim Erkalten an der Luft senken sich die braunen Flocken nieder, zerlaufen wässerig, und das übrige Kapnomor erscheint unverändert darüber, reagirt auch nicht auf Curcumapapier.

Natrium gibt Anfangs einige Bläschen und wird dann ruhig wie das Kalium. Auch nach längerer Zeit bringt es keine braune Färbung hervor. An der Luft stehend, saugt es Sauerstoff ein, und wird nach und nach zu weissem Natron, ohne sich dabei mit Kapnomor zu verbinden.

Jodkohlenstoff wird kalt reichlich mit gelber Farbe aufgelöst.

Schwefelsäure von 1,850 nimmt das Kapnomor auf, und zwar mehr als sein eigenes Gewicht. Die Vermischung geschieht mit Selbsterwärmung, ohne Bildung von schweflichter Säure, mit vollkommener Klarheit und ohne Zersetzung. Selbst mit etwas Wasser verdünnte Schwefelsäure, etwa bis auf ein Drittheil ihres Voluns, dient noch zur Lösung. Wird eine

kleine Menge Schwefelsäure in eine grössere des Oels gebracht, so ergreift sie eine Portion des Letzteren, mit dem sie sich mischt, das übrige schwimmt frei darüber, und ist ganz frei von Säure. Zusatz von Wasser in grösserer Menge scheidet vom Kapnomor, wenn es rein ist, durchaus nichts wieder ab. Die Verbindung gleicher Mengen Oels und Säure wird purpurroth und klar. Erhitzt man sie bis zum Sieden, so tritt Zersetzung ein und sie wird schwarz. Beimischung von Wasser macht sie rosenfarben, und Alkalien zerstören diese Farbe. Enthält die Säure eine Spur Salpetersäure (wie häufig die käufliche), so zeigt sich gleich Anfangs Schwärzung, und Röthung folgt nach. Auffallend ist es gewiss, dass diese Verbindung sich weder durch Zumischung von Wasser, noch durch Neutralisation mit Kali oder Ammoniak wieder trennen lässt. Sie hält das Kapnomor so fest, dass sie es selbst im Sieden nicht entlässt.

Salpetersäure ist schon beim Sauerstoffe angegeben.

Bromsäure und

Jodsäure, ohne Reaction.

Citronensäure von 1,30. und andere wässerige Säuren reagiren ebenfalls nicht. Am meisten noch wird durch

Essigsäure von 1,070. aufgenommen, zwar nicht in bedeutender, doch in solcher Menge beim Sieden, dass die Säure beim Erkalten stark trüb wird. 300 Theile Säure lösen 1 Theil Kapnomor auf.

Mehr werden krystallisirte Säuren aufgenommen, zwar nicht

krystallisirte *Apfelsäure*, welche kalt und siedend unlöslich sich zeigt, dagegen

krystallisirte *Gallussäure*, welche siedend etwas gelöst wird, und kalt in Krystallen wieder herausfällt; eben so, nach vorheriger Entlassung des Krystallisationswassers,

krystallisirte *Citronensäure*,

krystallisirte *Traubensäure*,

krystallisirte *Weinsäure*; in grösserer Menge wird in der Hitze aufgelöst:

krystallisirte *Oxalsäure*; von allen diesen bleibt aber, nachdem ein Theil der Säure kalt auskrystallisirt ist, ein anderer kleiner Theil im Oele aufgelöst, so dass er auf Lakmus röthend wirkt;

krystallisirte *Bernsteinsäure* wird eben so, kalt zwar nicht, im Sieden aber in der reichlichsten Menge aufgelöst; es sublimirt sich einiges während des Siedens; das Gelöste krystallisirt beim Erkalten so vollständig aus, dass auf Lakmus keine Reaction mehr statt findet. Vor allen aber zeichnet sich

krystallisirte *Kohlenstickstäure* aus, welche schon kalt in grosser Menge rasch aufgelöst wird; wie diese verhält sich:

krystallisirte *Benzoësäure*, ferner

Margarinsäure und

Elainsäure;

Stearinsäure löst sich etwas unfreiwilliger, bedarf der Unterstützung der Wärme, und gelatinirt beim Erkalten.

Die Wasserstoffsäuren, wässerige

Hydrochlorsäure,

Hydrobromsäure,

Hydrojodsäure wirken nicht merklich ein.

Wasser löst kalt einen unmerklichen Antheil Kapnomor auf, so dass man einen einzigen Tropfen in einem Liter Wasser nicht so zertheilen kann, dass man sein Dasein an einem ungelösten schwachen Flore nicht noch bemerken könnte. Erhitzt man dagegen das Wasser bis zum Sieden, und schüttelt damit das Oel fleissig und stark genug durch einander, so wird einiges aufgelöst, so dass, wenn das Wasser erkaltet, es stark trübe wird von dem wieder freigewordenen Oele.

Umgekehrt löst auch das reine Kapnomor etwas Wasser auf, zwar kalt wenig, dagegen im Sieden etwas mehr. Das auf diese Weise gesättigte Oel trübt sich beim Erkalten, und lässt einen Antheil Wasser ausfallen, einen andern aber behält es in Lösung.

Hieher gehört es ohne Zweifel auch, wenn von wässerigen Säuren, die sonst keine Verwandschaft zum Kapnomor zeigen, kleine Mengen gelöst werden; sie werden blos an Wassers statt aufgenommen.

Kali wird weder im wasserfreien, noch im hydratirten trockenen Zustande aufgenommen, selbst im Sieden nicht. Dagegen bewirkt es sehr langsam, mit Aufwand mehrerer Tage, eine Bildung von braunen Flocken, wie dies das Kalium im Steinöle zu thun pflegt, die dann, wenn Wasser hinzukommt, sich vollkommen auflösen. Sie sind nicht Moder, wenigstens

nicht im gewöhnlichen Sinne des Wortes, weil, wenn die wässerigalkalische Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt wird, kein Niederschlag von Moderflocken sich bildet. Setzt man das Kapnomor mit dem trockenen Kalihydrat in's Sieden, so beschleunigt man den Eintritt dieser Erscheinungen. — Aber Kalilaugen von jeder Concentration sind wirkungslos auf das Oel, das so frei darin bleibt, dass weder auf trockenes noch auf nasses Curcumapapier dadurch gewirkt wird.

Natrum verhält sich eben so, nur erzeugt es ungleich langsamer und schwächer im trockenen Hydratzustande die braunen Flocken.

Kalkhydrat und

Barythydrat zeigen sich kalt und siedend ganz einflusslos.

Ammoniak-Flüssigkeit wird auf keine Weise direct aufgenommen. Da ich jedoch aus andern Gründen vermuthete, dass das Ammoniak im wasserfreien Zustande der Verbindung mit dem Kapnomor vielleicht sich fügen würde; so mengte ich Salmiak mit Kalk, übergoss sie mit dem Oele, und erwärmte mässig. Als ich nachher die Flüssigkeit prüfte, reagirte sie aber weder auf freies Alkali, noch auf gebundenes.

Von den krystallisirten Salzen werden nicht viele aufgelöst. Kalt werden alle folgende innerhalb 24 Stunden nicht angegriffen:

krystallisirtes *schwefelsaures Silber*
. . . . *schwefelsaures Kali*
. . . . *essigsaures Quecksilber*
. . . . *essigsaures Blei*
. . . . *essigsaures Zink*
. . . . *essigsaures Natrum*
. . . . *kohlenstickssaures Kali*
. . . . *zwiechromsaures Kali*
. . . . *krokonsaures Kali*
. . . . *benzoësaures Natron*
. . . . *bernsteinsaures Ammoniak*
. . . . *salpetersaures Uranoxyd*
. . . . *Quecksilberchlorür*
. . . . *Quecksilberchlorid*
. . . . *Zinnchlorür.*

Von diesen wirken jedoch folgende im Sieden auf das Kapnomor:

krystallisirtes *essigsaures Silber*, das schon kalt langsam schwarz wird, während sich das Kapnomor gelb färbt, wird im Sieden gänzlich reducirt und silberweiss. Darüber gehängtes Lakmuspapier wird dabei von entweichender Essigsäure roth.

krystallisirtes *essigsaures Quecksilber* wird im Sieden langsam aufgelöst, bleibt farblos und beim Erkalten in ziemlicher Menge aufgelöst.

krystallisirtes *essigsaures Blei* schmilzt in seinem Krystallwasser, wird in kleiner Menge gelöst, und fällt nach dem Erkalten wieder heraus.

krystallisirtes *essigsaures Zink* schmilzt im Sieden nicht, wird aber etwas aufgelöst, und krystallisirt beim Erkalten an den Gefässwänden aus.

krystallisirtes *essigsaures Natron* wird im Sieden aufgelöst, und krystallisirt kalt aus.

krystallisirtes *salpetersaures Silber* wird kalt, unter Mitwirkung des Lichtes, auf der Oberfläche wenig gebräunt; im Sieden etwas aufgelöst und sogleich reducirt, doch nur wenig an der Oberfläche der Krystalle.

krystallisirtes *salpetersaures Uranoxyd* löst sich kalt nur in geringer Menge mit gelber Färbung, reichlich bei mässiger Erwärmung. Bei der Siedhitze wird unter Bräunung des Oels das Salz zersetzt.

Ungleich mehr Neigung zur Lösung im Sieden zeigen die Ammoniaksalze, z. B.

krystallisirtes *essigsaures Ammoniak* wird in ziemlicher Menge aufgelöst, wovon ein Theil beim Erkalten wieder herausfällt.

krystallisirtes *kohlensaures Ammoniak* löst sich in einiger Menge, färbt gelb, und fällt kalt zum Theil aus.

krystallisirtes *bernsteinsaures Ammoniak* wird sehr reichlich gelöst, und krystallisirt in der Kälte theilweise in schönen Büscheln aus.

krystallisirtes *phosphorsaures Ammoniak* wird ebenfalls so viel gelöst, dass es nach dem Erkalten einiges wieder niederfallen lässt.

Andere fand ich unlöslich, wie krystallisirtes *salzsaures*, *salpetersaures*, *wolframsaures Ammoniak*.

Vanadsaures Ammoniak (aus Herrn von Berzelius's Hand) färbte bei Eintritt der Siedhitze das Kapnomor rothgelb, verlor

schnell seine weisse Farbe, und fiel schwarz nieder. Es hatte also sein Ammoniak entlassen, und war auf wasserfreies Vanadoxyd zurückgeführt worden.

krystallisirtes *Quecksilberchlorür* löst sich im Sieden nicht.

krystallisirtes *Quecksilberchlorid* löst sich im Sieden reichlich auf und krystallisirt beim Erkalten in vierseitigen Prismen aus.

krystallisirtes *Zinnchlorür* schmilzt erst, trübt das Oel, löst sich zum Theil, und liefert beim Erkalten wenige Krystalle.

Manganchlorid wird siedend nicht angegriffen.

Flüssiges *salzsaures Gold* reducirt sich im Kapnomor unverweilt, und erscheint in schönem gelben Goldglanze. Das Oel wird dabei gelbroth.

Flüssiges *salzsaures Platin* mischt sich nicht und bleibt unverändert.

krystallisirtes *Chlorgoldnatrium* wird kalt, sogleich aufgelöst, mit gelber Farbe; später wird die Mischung röthlich, dann purpurroth, wie von Schwefelsäure, und Gold fällt regulinisch heraus.

Chlorplatinammon ist kalt und siedend ohne Einwirkung.

Silberbromür,

Silberjodid,

Goldjodid,

Wismuthjodid, sämmtlich eben so. Dagegen wird

Quecksilberjodür im Sieden in nicht unbedeutender Menge aufgelöst, und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden Tafeln wieder aus. Wiederholt man Auflösung und Auskrystallisiren einigemal, und lässt das Sieden etwas andauern; so reducirt sich Quecksilber einerseits, und andrerseits krystallisirt nun Quecksilberjodid aus.

Quecksilberjodid wird im Sieden reichlich aufgelöst, und krystallisirt beim Erkalten in den schönsten glänzenden Blättern mit dem ursprünglichen Hochroth wieder aus, ungeachtet die ölige Lösung farblos und durchsichtig war.

Quecksilbersulfurid und

Zinkcyanid sind wirkungslos.

Alkohol ist ein unbedingtes Lösungsmittel für das Kapnomor in allen Verhältnissen. Auch gemeiner Weingeist löst es nicht nur reichlich, sondern verträgt selbst noch ziemlich viel Wasserzusatz, ehe es etwas davon wieder ausfallen lässt. 100 Theile Alkohol, in denen 8 Theile Kapnomor aufgelöst waren,

vermochten 55 Theile Wasser aufzunehmen, ehe bei mittlerer Lufttemperatur einige Trübung dauernd wurde; weiterer Wasserzusatz fällte dann aber das Oel schnell.

Da sich seiner geringen Verwandschaft zum Wasser wegen auf wässerige Kapnomor-Lösung keine Reactionen vornehmen liessen, so habe ich einige Versuche mit *weingeistiger Lösung* angestellt. In 100 Theile Alkohol löste ich 2 bis 3 Theile Oel auf, und versetzte diese Mischung mit Wasser bis an jene Gränze, wo sie sich zu trüben begann. Nun brachte ich weingeistige *Bleizuckerlösung* und weingeistige Lösung von *essigsaurem Kupfer* ein. Sie reagirten beide nicht. Eben so ergaben sich Versuche mit eingetropfter *Jodsäure*, *Bromsäure*, *essigsaurem Eisenoxyd*, *salpetersaurem Silber*, *essigsaurem Silber* wirkungslos.

Aether mischt sich damit in jedem Verhältniss; ist etwas Wasser verborgen, so wird es dabei ausgeschieden, und die Mischung sogleich trübe.

Essigäther
Pikamar
Eupion
Steinöl
Kohlensulfurid
Fuselöl

} zeigen ganz dasselbe Verhalten unbedingter Vermischung und Ausscheidung alles zufälligen Wassergehalts unter Trübung.

In jedem Verhältnisse und ohne Wasserausscheidung lösen sich:

Terpenthinöl
Kreosot
Mesit (Essiggeist.)

Mit Leichtigkeit kalt aufgelöst werden:

Kampher, reichlich und schnell, ohne Bewegungen;
Naphthalin,
Paraffin,
Stearin,
Kohlwachs,
Cholesterin,
Cetin, sehr viel,
Salzsäurekampher (salzsaures Dadyl)
Myricin.

Cerin wird kalt nur wenig angegriffen, bedarf zur Lösung der Hitze, und fällt beim Erkalten theilweise wieder heraus.

Bienenwachs löst sich kalt nur theilweise, offenbar nur sein Myricin, während sein Cerin ungelöst bleibt. Eben so lässt unreines Myricin bei der Auflösung Flocken von Cerin übrig. Das Kapnomor wird auf diese Weise ein Reagens hierbei.

Mandelöl mischt sich in jeder Menge, und scheidet Wasser aus, wenn welches in Lösung ist.

Eieröl in jedem Verhältnisse.

Viele Harze werden kalt in ziemlicher, erwärmt in grosser Menge aufgenommen, z. B.

Mastix,

Benzoë,

Guajak,

Colophon;

Copal wird kalt langsam geschwellt, weich, im Sieden theilweise aufgelöst, und trübe nach dem Erkalten. Er wird zerlegt.

Bernstein wird weder kalt noch siedend merklich angegriffen.

Asphalt wird etwas aufgeflockt, aber sonst kaum angegriffen.

Gummilak wird kalt nicht, siedend aber theilweise angegriffen, wobei es schmilzt.

Curcuma wird schön gelb kalt ausgezogen, mit grünem Farbenstich im zurückgeworfenen Lichte; der Rückstand ist röther geworden.

Lakmus färbt im Sieden das Kapnomor blau,

Hämatin unter gleichen Umständen goldgelb.

Indigblau bleibt kalt unangegriffen, im Sieden aber löst es sich vollkommen auf und krystallisirt beim Erkalten fast alles wieder aus.

Pittakall erleidet siedend keine Reaction.

Kaoutschuk wird kalt schnell ausserordentlich aufgeschwellt, aber in mehrern Wochen nicht gelöst. Erhitzt man aber das Oel, so löst es sich in wenigen Minuten vollständig auf und bleibt es auch nach dem Erkalten. Ohne vorangegangene Schwellung bedarf es einviertelstündigen Siedens zu vollkommener Lösung. Trägt man dann die Lösung auf einen festen Kör-

per, etwa eine Glasplatte und erwärmt sie, so entweicht das Oel, und das Kaoutschuk erscheint mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften ganz rein auf dem Glase. Wenn das Kapnomor nicht ganz rein angewendet wird, so bleibt das Kaoutschuk etwas klebrig zurück von einem Reste eines nicht trocknenden andern Oels. Diese Verbindung verträgt im heissen Zustande die Zumischung einer guten Menge absoluten Alkohols, ohne sich zu trüben. Ohne Zweifel ist es demnach vornehmlich das Kapnomor, welchem das Steinkohlöl und alle empyreumatischen Oele ihre bedingte Auflösungskraft auf das Federharz verdanken.

In der Kälte lösen sich auf

Kaffein und

Piperin.

Salicin kalt unwirksam. Erhitzt bis zum Schmelzen wird nur Weniges aufgenommen, das kalt grösstentheils wieder ausfällt.

Pikrtoxin wird kalt ebenfalls nicht angegriffen, in der Hitze aber gelöst; beim Erkalten wird das Oel milchig.

Cinchonin wird kalt nicht, siedend aber gelöst, das kalt in fedrigen Krystallen wieder ausfällt.

Chinin wird kalt nicht, wohl aber in der Hitze gelöst.

Brucin,

Morphin,

Strychnin und

Atropin, alle vier krystallisirt, lösen sich langsam im kalten Kapnomor, aber vollständig. Dagegen erfordern krystallisirtes

schwefelsaures Chinin und

salzsaures Chinin volle Siedhitze zur Lösung, krystallisiren aber beide kalt aus. Krystallisirtes

salpetersaures Brucin, das sich kalt ebenfalls nicht löst, zersetzt sich in der Siedhitze, wird braun und färbt das Kapnomor etwas gelblich.

Einige Fälle hatte ich Gelegenheit zu beobachten, bei welchen das Kapnomor *in Salzverbindungen* eingeht. Wenn man Lösungen desselben in Schwefelsäure mit concentrirter Kalilösung neutralisirt, so bildet sich ein Niederschlag *von saurem schwefelsaurem Kali mit Kapnomor.* Erhitzt man ihn in seiner Mutterlauge, so löst er sich meist wieder auf, und schiesst

bei der Wiedererkältung in blumenkohlartigen Gebilden, die weich und nachgiebig sind, neuerdings an. Das Kapnomor ist in dieser Verbindung so fest, dass es durch absoluten Alkohol selbst in der Siedhitze nicht ausgezogen werden kann. — Ein ähnlicher Fall ist es mit schwefelsaurem Ammoniak und Kapnomor, wie ich bereits oben angegeben habe. Wasser und ein Theil des Ammoniak entweichen in der Siedhitze, ehe das Kapnomor frei wird, das erst bei Eintritt der Trockenheit übergeht, und selbst dann nicht eher, als wenn die Hitze bis zur Sublimation des schwefelsauren Ammoniaks gestiegen ist.

Ueberblickt man alle diese Eigenschaften, so stellt sich für das Kapnomor ein *allgemeiner Charakter* ziemlich hoher Indifferenz heraus, der dabei kaum etwas amphoteres an sich trägt, man wollte denn die Löslichkeit der Pflanzenbasen einer Hinneigung zum aciden, und sein Verhalten zur Schwefelsäure und ihren Salzen einer solchen zum basischen Charakter beimessen. Seine Constitution zeigt einige Stärke, mit der sie der Einwirkung des Sauerstoffes in niederer Temperatur etwas Widerstand entgegensetzt. Es verbindet sich im Allgemeinen weder mit Säuren noch mit Alkalien, und wenn auch einige darin etwas Löslichkeit zeigen, so ist doch meistens schon bloses Wasser hinreichend, die Trennung wieder zu bewirken. — Von Kreosot und Pikamar unterscheidet es sich am auffallendsten durch den Geschmack, durch Unauflöslichkeit in Alkalien, Unauflöslichkeit in Essigsäure, Lösungskraft auf Kaoutschuk; vom Eupion durch sein spezifisches Gewicht, Siedhitze, russendes Brennen, Löslichkeit in Schwefelsäure, Zerstörlichkeit durch Salpetersäure, Lösungskraft auf Kohlenstickstoffsäure, Pflanzenbasen u. s. w.

Diese neue Substanz *findet sich* nicht blos im Buchentheer, sondern in *allen Theeren*, im Steinkohlentheer und im Thiertheer oder Dippelsöl. Sie ist in allen in verhältnissmässig bedeutender Menge vorhanden und es wäre nicht unmöglich, dass sie der vorwaltende Bestandtheil darin sein könnte. Sie ist es vorzugsweise, mit der man bei Reinigung des Kreosot zu thun hat. Die Wirksamkeit des letztern wird durch einen Gehalt an Kapnomor auffallend herabgestimmt, so sehr, dass ein nur mässiger Gehalt davon es unfähig macht, auf die äussere Haut zu wirken; seiner Abscheidung muss daher alle Sorgfalt gewid-

net werden. Eben so hängt es sich hartnäkig an das Pikamar und Eupion an, und in der Reinigung des Letztern ist es die Hauptschwierigkeit, es von Kapnomor frei zu machen.

Zu einer *Nutzanwendung* gibt sie vordersamst keine bestimmte Aussicht. In therapeutischer Hinsicht ist sie noch ununtersucht. Als Leuchtmaterial raucht sie zu stark. Zu Reibungsschmiere ist sie zu flüchtig; vielleicht zu wenig flüchtig aber, um von ihrer Auflösungskraft auf Federharz Nutzen ziehen zu können. Zu Lackfirnissen verspricht sie noch am meisten Anwendbarkeit. Indess zweifle ich nicht, dass nützliche Verwendungen sich späterhin finden werden, wenn sie nur erst gehörig bekannt geworden sein wird.

Weitere Ausführung des Bereitungs-Verfahrens.

Nach dem Verhalten des Kapnomors zu urtheilen, wie ich es auseinander gesetzt habe, sollte man glauben, seine Darstellung unterliege wenig Verwicklungen. Leider ist diess nicht so, und ungeachtet es in Alkalien für sich nicht löslich ist, so wird es doch durch Vermittlung anderer empyreumatischer Substanzen in diese mit eingeführt. Da nun auf der andern Seite Paraffin und Eupion seine Indifferenz nicht nur theilen, sondern noch überbieten; so sieht man sich mit dem Kapnomor mit denselben Schwierigkeiten umstrickt, gegen welche man bei den andern von mir ausgeschiedenen Grundstoffen zu kämpfen hat. Diess ist nun nicht die angenehmste Seite dieser Materie; allein sie ist der unvermeidliche Knoten, der aufgeflochten sein muss, und sich nicht zerhauen lässt.

Die Befreiung von Kreosot, Pikamar und von dem in den Theeren befindlichen mehrerwähnten leichtoxydablen Prinzipe lässt sich bis auf einen gewissen Grad unmittelbar mit starken Aetzlaugen bewirken, mit welchen man es wiederholt warm durchwäscht. Dann behält man das Kapnomor mit Mesit, Eupion und Paraffin vereint zurück. Aus diesen wäre zwar ein Antheil mittelst Schwefelsäure herauszuziehen; allein da hierbei noch viele Substanzen im Spiele sind, die sich zersetzen, und deren unbekannte Zersetzungsproducte sich einmischen, so entstehen daraus neue Verwicklungen, und ich halte darum diesen Weg für jetzt nicht für empfehlenswerth. Diess ist denn auch der Grund, warum ich einen umgekehrten, und auf den

ersten Anblick widersinnig scheinenden Gang eingeschlagen habe, den nämlich, die Aetzlaugenlösung zu Gewinnung eines reinen Kapnomors zu benützen. In diesen sollte den oben angegebenen Verwandschaftsgesetzen des Kapnomors zufolge davon nichts enthalten sein; dennoch zeigt die Erfahrung, dass mit dem Pikamar, Kreosot und dem leichtoxydablen Prinzipe nicht nur Kapnomor, sondern selbst etwas weniges Eupion und Paraffin in die Lauge miteingeht. Auf welche Weise diess vermittelt wird, ist bis jetzt unbekannt, aber es ist Thatsache. Dieses Miteingehen in die alkalische Lauge von ihr nicht verwandten Stoffen ist um so grösser, je concentrirter die Lauge auf das gemengte Theeröl angewendet wird. Fällt man dann alles, was eine starke Lauge gelöst hatte, durch irgend eine Säure aus, und löst es (unter Einschaltung einer Rectification) nun wieder aufs neue in einer etwas schwächern alkalischen Lauge, so wird zwar alles Pikamar, Kreosot etc. wieder aufgelöst, ein Antheil von den indifferenten Stoffen bleibt aber nunmehr ungelöst. Diess ist zunächst Mesit, Eupion und Paraffin, nebst einem Antheile Kapnomor. Fährt man nun auf diesem Wege fort, das immer wieder aus der Lauge durch eine Säure ausgeschiedene gemengte Oel successiv in jedesmal etwas schwächern Laugen neuerdings aufzulösen; so wird man bei einer jedesmaligen Lösung wieder einen Antheil indifferenten Oels unaufgelöst übrig behalten, bis am Ende auch in schwachen Laugen sich alles klar auflöst und nichts mehr übrig bleibt. Die Lösung besteht nun nur noch aus Pikamarkali und Kreosotkali, und der Mesit, das Eupion, Paraffin und das Kapnomor haben sich in den ausgeschiedenen Oelportionen gesammelt. Vergleicht man nun diese verschiedenen Portionen unter einander, etwa auf die Art, dass man von jeder eine gleich kleine Probe in rauchende Schwefelsäure bringt, so findet man dass die ersten Absonderungen, die von der stärksten Kalilauge abgenommen wurden, am meisten in Schwefelsäure unlöslich und unzersetzliche Stoffe, d. i. Eupion und Paraffin enthalten, die folgenden aber daran arm, die letzten endlich davon völlig frei sind. Auf diese Weise hat man durch solche bebrochenen Abscheidungen zwar auf einem etwas mühsamen, aber wie ich mich überzeugt halte, sicheren Wege eine ölige an Kapnomor sehr reiche Flüssigkeit erhalten, welche von Eupion und Pa-

die völlig frei ist, also frei von Stoffen, von denen es we-
gen Ähnlichkeit ihres chemischen Verhaltens sehr schwierig
und [illegible] rein zu machen ist. Wenn man dann während
dieser Arbeiten, und zwar wie ich oben angab, nach jedesmaliger Lösung des Theeröls in Lauge, zu Zersetzung und Ab-
scheidung des [illegible] Princips die ganze Flüssigkeit
einige [illegible] Zeit an offener Luft im Sieden erhalten hat:
so hat man nicht blos diesen Zweck, sondern auch noch die
Verflüchtigung des [illegible] in [illegible] Maasse erreicht, [illegible]
[illegible] wenig oder keine [illegible] zu finden
[illegible] die [illegible] Behandlung
[illegible]
[illegible]

[illegible]

[illegible]

dass die Säure nach ihrer Sättigung das Kapnomor nicht fahren lässt, ja dass sogar die Destillation bis zur Trockenheit fortschreiten muss, ehe die Mischung ihr Kapnomor entlässt. Diess ist der Fall, man mag Ammoniak oder Kali zur Sättigung anwenden. Mit letzterem bildet sich eine Verbindung von niederfallendem kapnomorhaltigem schwefelsaurem Kali, welches bei der Destillation leichter anbrennt, als das Ammoniaksalz, daher ziehe ich letzteres hierzu vor. Das Destillationsproduct ist jetzt, ausser Wasser, bisweilen noch etwas mit Kapnomor vermengtes fremdartiges Oel, das mit dem Wasser zugleich übergeht, darauf schwimmt, und für sich in Schwefelsäure nicht wieder löslich ist; diess muss entfernt werden. Darauf folgt erst Kapnomor. Es ist mir hier bisweilen begegnet, dass es, besonders bei stärkerer Hitze, etwas schwefelsaures Ammoniak in seine Mischung mit herüber brachte; in diesem Falle fand ich das Kapnomor sogar in concentrirter Essigsäure reichlich löslich; diess könnte leicht Jemand, der mit den Empyreumaten weniger vertraut ist, einen Augenblick in Zweifel versetzen; es bedarf aber dann nur einer leichten Behandlung mit concentrirter Kalilauge, um die Natur des Kapnomors sogleich wieder in ihre Rechte einzusetzen. Eine nochmalige Behandlung mit Schwefelsäure ist in jedem Falle an ihrem Orte, wo es um hohe chemische Reinheit zu thun ist. Nach allem diesem ist das Kapnomor noch mit einer Spur eines schwerern, in Wasser untersinkenden und schwerflüchtigen Oels verunreinigt, von welchem es jedoch durch bebrochene Wasserdestillationen leicht befreit wird. Die übrigen Rectificationen, wie mit Chlorkalzium u. dgl. verstehen sich von selbst. Das auf diese Weise rein dargestellte Kapnomor nimmt nun mit rauchender Salzsäure im Ueberschusse vermengt, keine blaue Färbung mehr an, sondern bleibt unverändert. Sein Geruch darf auch durchaus nichts Widerliches mehr verrathen, sondern muss rein und angenehm gewürzhaft sein.

Blansko, im December 1833.

Nachschrift der Redaction.

Während des Abdrucks der letzten Seiten vorstehender Abhandlung ist uns Nr. 5. von Poggendorff's Annalen d. Ph. u. Ch. 1834. Bd. XXXI zugekommen, welche S. 65—78 eine in-

teressante Abhandlung *über einige Producte der Steinkohlendestillation* von F. F. Runge enthält, der *sechs* neue Stoffe, *drei* Basen und *drei* Säuren auf einmal, welche ihm geglückt ist (ausser mehreren anderen neuen Körpern, deren Beschreibung er noch zurückhält, weil ihm noch nicht gelungen, charakteristische Reagentien dafür aufzufinden) aus dem über Kupferoxyd rectificirten Steinkohlenöl theils abzuscheiden, theils zu *bilden*, nach ihren auffallendsten Reactionen vorläufig kurz charakterisirt und darstellen lehrt, über das physikalische und chemische Verhalten, so wie über die verschiedenen Verbindungen dieser Stoffe aber nachträglich bald ausführlichen Bericht verspricht. Herr Dr. Reichenbach wird sich Glück wünschen zu einem so eifrigen und glücklichen Gefährten auf dem von ihm zuerst mit Erfolg betretenen mühsamen Pfade; und gewiss kann die Wissenschaft nur gewinnen, wenn Mehrere dasselbe Feld, besonders wenn es mit so unsäglichen Schwierigkeiten übersäet ist, wie das eben bezeichnete, von verschiedenen Standpuncten aus, wie unter verschiedenen Gesichtspuncten, bearbeiten und in dieser Weise sich wechselseitig unterstützen und controliren. Herr Dr. Reichenbach hat wiederholt diesen Wunsch ausgesprochen und bestimmte Aufforderungen dazu ergehen lassen. Soll aber an die Stelle der alten Dunkelheit auf diesem Felde nicht eine, noch ungleich beschwerlichere und unerspriesslichere, erdrückende Verwirrung treten: so ist einem jeden Bearbeiter desselben im Interesse der Wissenschaft recht angelegentlich wenigstens ein Theil zu wünschen von der fast peinlichen Gewissenhaftigkeit, von der ernsten Wahrheitsliebe, von dem edlen Ehrgeize, wo irgend möglich keine einzige einmal ausgesprochene Thatsache wiederrufen zu dürfen, und von der unüberwindlichen Scheu, die Wissenschaft mit halben, schiefen oder unhaltbaren Resultaten zu belästigen, welche Reichenbach besessen und als charakteristische Eigenthümlichkeit seiner Arbeiten so durchaus sich bewährt haben. Die Entdeckungen Reichenbachs wären, ungeachtet seiner ausgedehnten Berufsarbeiten, längst bereits vielleicht auf die doppelte Zahl der bisherigen gestiegen, wenn er weniger streng mit sich und zu bewegen wäre, wenigstens durch vorläufige Notizen Datum davon zu nehmen, wie die Franzosen sich auszudrücken pflegen; ja schon aus brieflichen

Mittheilungen würde es den Herausgebern leicht sein, dieselben ansehnlich zu vermehren, wenn sie dazu befugt wären. Jahr und Tag pflegt **Reichenbach** seine neu entdeckten Stoffe in Händen zu haben, ehe er nach allseitigem Studium öffentlich davon zu sprechen wagt, und zwar geschieht diess mit der grössten Zurückhaltung, sobald sich noch irgend ein Bedenken möglicher Verunreinigung mit anderen fremdartigen Körpern regt; je tiefer er in seine Materie eingedrungen ist, je genauer er die Schwierigkeiten und Verwickelungen derselben kennen gelernt hat, desto grösser ist seine Scheu vor möglichen Missgriffen durch allzu leicht fertige Untersuchungen geworden. So finden sich denn auch in seinen schon veröffentlichten Arbeiten, wie in seinen brieflichen Mittheilungen an die Herausgeber, über die von **Runge** als neu bezeichneten Stoffe schon eine Menge von Andeutungen, die jedoch, so weit die Sache sich jetzt übersehen lässt, immer noch einige Gefahr durchblicken lassen, jene möchten zum Theile wohl das Geschick der von **Unverdorben** entdeckten flüchtigen organischen Basen theilen. Darüber werden indess die fortgesetzten Untersuchungen der talentvollen Chemiker, welche mit dieser Materie sich beschäftigen, bald vollständig entscheiden. Jedenfalls sind **Runges** Untersuchungen der Beachtung werth und selbst von technischem Interesse, wesshalb wir nicht anstehen sie im Auszuge schon hier mitzutheilen, obwohl wir in der versprochenen Zusammenstellung von **Reichenbach's** Arbeiten über die Producte der trockenen Destillation wiederholt darauf zurückkommen müssen, dann jedoch vielleicht auch schon Entscheidenderes zu berichten im Stande sind.

Die drei Basen sind *Kyanol* oder Blauöl, *Pyrrol* oder Rothöl und *Leukol* oder Weissöl von **Runge** getauft worden; die Säuren: *Karbol*- oder Kohlenöl-, *Rosol*- oder Rosaöl-, und *Brunol*- oder Braunöl-Säure. Charakteristische Farbenreactionen bringen einige dieser Stoffe mit *Salpetersäure*, *Chlorkalk* und *Fichtenholz* hervor. Letzteres oder vielmehr eine durch Wasser und Weingeist ausziehbare Substanz in demselben, die auch in einigen anderen Holzarten und im Hollundermarke vorkömmt, wird nämlich vom *Kyanol* sehr *intensiv gelb*, vom *Pyrrol dunkelpurpurroth* und von der *Karbolsäure schön blau* gefärbt; die beiden letzteren Stoffe scheinen indess stets die Mitwirkung

von Salzsäure zu bedürfen, um jene Reactionen zu entwickeln. Das Merkwürdigste dabei ist die Dauerhaftigkeit dieser Farben, welche sämmtlich dem Chlor im höchsten Grade widerstehen, und die Empfindlichkeit dieses Reagens, indem $\frac{1}{500{,}000}$ Kyanol oder Pyrrol noch ganz deutlich durch ein Fichtenspänchen erkennbar ist. Die Holzfaser nimmt nicht Theil an der Färbung; eben so wenig werden Leinwand, Baumwolle, Wolle und Seide afficirt.

Chlorkalk enthüllt leicht und schnell die Gegenwart des *Kyanols*, welches seinen Namen lediglich der *lasurblauen* Färbung verdankt, die es der Chlorkalklösung ertheilt. Steinkohlenöl, mit einer klaren 5 p. C. haltigen Chlorkalklösung geschüttelt, wird auf der Stelle dunkelroth, während die Lösung *eine lasurblaue Farbe von der Intensität und Schönheit der schwefelsauren Kupferammoniakflüssigkeit* annimmt. Diese Reaction beruht angeblich auf Entstehung einer mit Basen blaue Verbindungen bildenden Säure aus dem Kyanol unter dem Einflusse des Chlors. Die Kyanolsalze lösen sich meist mit *schön veilchen-blauer* Farbe in der Chlorkalklösung auf; saure Salze aber färben die Flüssigkeit, in Folge des Chlorüberschusses *orange*, und ist dieser sehr reichlich, so zerstört er endlich die Farbe ganz und gar. Salzsäure scheidet ebenfalls Kyanol aus dem Steinkohlenöl beim Schütteln; sie färbt sich dabei bräunlich und Fichtenspäne nehmen darin Anfangs in Folge dessen eine dunkelgelbe, bald nachher aber eine braune Färbung an, weil zugleich Karbolsäure mit aufgelöst worden.

Von *Salpetersäure* wird wässerige *Pyrrol*-Lösung augenblicklich *schön hochroth*, verdünnte farblose *Karbolsäure* aber auf der Stelle *gelb* oder *orange*, bald nachher *rothbraun* gefärbt.

Das *Leukol* liefert mit allen diesen Reagentien keine einzige farbige Reaction.

Die *Rosolsäure* verhält sich wie ein wirkliches Pigment; sie ist eine glasartige, harte, pulverisirbare harzige Masse von *schön orangengelber* Farbe und bildet mit Basen und geeigneten Beitzen ausgezeichnet schöne Lacke und Farben, die an Schönheit denen aus Saflor, Cochenille und Krapp an die Seite gestellt werden können. Sie ist offenbar ein Product und scheint durch Einwirkung von Basen beim Zutritte der Luft aus einem noch unbekannten Stoffe im Steinkohlenöle ganz leicht sich

zu bilden, wie z. B. bei anhaltendem Sieden von Kalkmilch, womit Steinkohlenöl geschüttelt worden; die Anfangs gelbliche Flüssigkeit färbt sich nach und nach dunkelroth und in der Ruhe setzt sich rosolsaurer Kalk dann als hochrothes Pulver ab.

Die *Brunolsäure* ist eine glasige, glänzende, leicht pulverisirbare Masse von Asphalt ähnlichem Ansehen, welche unter ähnlichen Umständen, wie die Rosolsäure entsteht und dieselbe zu begleiten pflegt; ihre Verbindungen sind meist braun und unauflöslich und daher leicht von den löslichen rosolsauren Verbindungen zu scheiden.

Ausser diesen, zunächst auf Farbenreactionen bezüglichen Eigenschaften jener neuen Körper lernen wir ferner vor der Hand noch folgende kennen.

Die *Karbolsäure* ist ein farbloser, ölartiger Stoff, der hinsichtlich seiner starken Lichtbrechung, seines empyreumatischen Geruches, seines brennenden, ätzenden Geschmackes und seiner eigenthümlichen Wirkung auf die Haut die grösste Aehnlichkeit mit dem Kreosot besitzt, von welchem sie sich jedoch wesentlich dadurch unterscheidet, dass sie entschieden sauer reagirt, durch basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt, durch Ammoniak und Luftwirkung nicht verändert, hingegen durch Salpetersäure, selbst verdünnte, in einen rothbraunen Stoff umgewandelt wird und endlich den Leim fällt. Aber auch das Eiweiss fällt sie und organische Substanzen schützt sie vor Fäulniss und zerstört den dieselben begleitenden Gestank auf der Stelle, in welcher Beziehung sie sogar viel mehr leisten soll als selbst das Chlor; das räuchernde Princip kann es jedoch unmöglich sein, denn das damit behandelte Fleisch schmeckt abscheulich.

Wer, wenn er irgend Reichenbachs Arbeiten, auch nur *ein* Mal, flüchtig angesehen hat, wird nicht in diesem Complexe von Eigenschaften, mit verschiedenen anderen Stoffen complicirtes Kreosot wieder erkennen. Ueber jene Farbenreactionen aber wird die bald zu erwartende ausführlichere Mittheilung von Reichenbachs Untersuchungen über das *Pittakall* (vgl. n. Jahrb. d. Ph. u. Ch. Bd. VIII. S. 1. ff.) helles Licht verbreiten. Herr Professor Runge gehört indess wohl nicht zu denen, welche Reichenbachs Arbeiten auch nur einigermassen studirt haben. Doch genug, wir fahren fort.

Das *Leukol* ist ebenfalls ölartig, durchdringend riechend und charakterisirt sich besonders durch seine Salze, welche es mit Säuren bildet, als einen eigenthümlichen Stoff; namentlich mit Kleesäure bildet es ein schön krystallisirendes Salz. Bei der Neutralisation verliert es seinen Geruch vollständig. Der an Phosphorsäure und Blausäure erinnernde Geruch, der sich beim Mischen des Steinkohlenöls mit Kalkbrei entwickelt, verräth das Leukol. Mit der feuchten Haut in Berührung gebracht entwickelt das kleesaure Leukol einen phosphorartigen Geruch.

Das *Kyanol* ist ein flüchtiger Stoff von kaum bemerkbarem eigenthümlichen Geruch, der die Säuren neutralisirt und damit farblose Salze bildet, die zum Theile krystallisiren.

Das *Pyrrol* soll im reinen Zustande gasförmig sein und einen angenehmen Geruch nach märkischen Rüben besitzen. Hierdurch soll man, mit diesem eigenthümlichen Geruch einigermassen vertraut, diesen Stoff leicht im empyreumatischen Ammoniak, wovon es einen Hauptbestandtheil ausmacht, und unter den flüchtigen Gestänken bei Knochen- und Holzverkohlung, im Tabaksöl u. s. w. unterscheiden können. Schwieriger ist es im Steinkohlenöl durch oben bezeichnete Reactionen (wegen der durch *Kyanol* und *Karbolsäure* bewirkten stärkeren Färbungen) nachzuweisen; desto leichter aber im Waschwasser des Leuchtgases. Sein chemischer Charakter ist übrigens mehr amphoter; es verbindet sich eben so ungern mit Säuren, als mit Basen, soll jedoch der Karbolsäure sehr fest anhängen. Alles dieses erschwert die Darstellung desselben im hohen Grade.

Wir wollen nun aber auch hören, was Herr Professor Runge über die

Darstellung dieser neuen Stoffe

berichtet.

Mit dem *Pyrrol* ist der Herr Verf. in dieser Beziehung noch nicht ganz auf dem Reinen. Es lässt sich durch wiederholte Destillation unreiner Karbolsäure mit Aeznatron scheiden, wobei das Pyrrol mit immer geringern Antheilen von Karbolsäure übergeht, indess karbolsaures Natron zurückbleibt. Zweckmässiger soll es indessen sein, das Pyrrol aus solchen Producten der trockenen Destillation zu scheiden, die keine Karbolsäure

nach sorgfältigem Waschen, mit Wasser destillirt; die farblosen Oeltropfen, welche sich nach und nach aus dem milchigen Destillat absondern sind *ziemlich reine* Karbolsäure. Man setzt die Destillation so lange fort, bis nur noch ein Drittel der unreinen Säure in der Retorte vorhanden, mischt das Destillat mit Wasser bis zur vollkommenen Auflösung und fällt es in diesem Zustande mit basisch essigsaurem Bleioxyd aus. Das käsigartig, dem Chlorsilber ähnlich hierbei sich ausscheidende *basisch karbolsaure Bleioxyd* liefert durch trockene Destillation ein gelbliches Oel, welches nach wiederholter Rectification, *reine wasserfreie Karbolsäure* in Form einer farblosen, dicklichen, durch ihr starkes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichneten Flüssigkeit darstellt. Das Wasser entwickelt sich zugleich mit, wenn das Bleisalz nicht genug ausgetrocknet war, geht bei der Rectification zuerst über und soll sich durch blosses Wechseln der Vorlage ganz entfernen lassen. Ammoniak, Pyrrol, Kyanol und Leukol werden durch das Einkochen der ölhaltigen Kalkmilch verjagt; Kreosot und Schwefel durch das Bleisalz theils geschieden, theils gebunden; Rosol- und Brunolsäure bleiben als nicht flüchtig, in der Retorte zurück. Die Reinheit der Säure ist durch die bezeichneten Reagentien leicht zu ermitteln.

Die *Rosolsäure* und die *Brunolsäure* werden aus dem schwarzen, pechartigen Rückstand von der Destillation der unreinen Karbolsäure mit Wasser geschieden. Nach vollständiger Verflüchtigung der rückständigen Karbolsäure durch anhaltendes Kochen mit Wasser, Auflösen des Rückstandes in ein wenig Weingeist, Vermischung mit Kalkmilch, und Trennung der *schön rosenroth* gefärbten Auflösung des *rosolsauren Kalkes* von dem braunen Niederschlage des *brunolsauren*, wird erstere so oft durch Essigsäure zersetzt und von Neuem durch Zusatz von Kalkmilch wieder hergestellt als noch brunolsaurer Kalk dabei sich ausscheidet, zuletzt endlich die ausgeschiedene Rosolsäure auf einem Filter gesammelt, ausgesüsst, getrocknet, in Alkohol gelöst und nach dessen Verdunsten in obenbezeichneter Form gewonnen. Aehnlich scheidet man die *Brunolsäure* aus dem brunolsauren Kalk durch Zersetzung mit überschüssiger Salzsäure, und reinigt sie durch öftere Wiedervereinigung mit Kalkmilch von den letzten Spuren der Rosolsäure; zuletzt wird die durch Salzsäure wiederholt abgeschiedene Brunolsäure in Aetzlauge gelöst, aus der filtrirte

Lösung nochmals mit Salzsäure niedergeschlagen und endlich durch Auflösen in Alkohol völlig gereinigt. Wird die fast zur Syrupdicke verdampfte Karbolsäurehaltige Kalkmilch, mit ⅓ Weingeist vermischt, einige Tage lang ruhig hingestellt, so setzt sich eine Menge hochrother Krystalle von rosolsaurem Kalk an den Gefässwänden ab, aus denen, nach sorgfältigem Abwaschen, wiederholtem Auflösen, Abdampfen, Zersetzen u. s. w. auf oben bezeichnetem Wege die Rosolsäure sich sehr vortheilhaft abscheiden lässt. Die Reinigung durch wiederholtes Auflösen mit Kalkmilch muss so lange fortgesetzt werden, bis die rosolsaure Kalklösung von so reiner rother Farbe erscheint, wie Alaunlösung, worin gewaschener Krapp gekocht worden.

Herr Prof. Poggendorff bestätigt in einer Anmerkung (a. a. O. S. 78.) die eigenthümlichen Reactionen des Kyanols und Pyrrols mit Chlorkalk und Fichtenholz, nach gemeinschaftlich mit Herrn Prof. H. Rose angestellten Versuchen mit den vom Herrn Verf. unter diesen Namen ihm übersandten Stoffen; und lässt hierauf einen Auszug von Dr. Reichenbach's Abhandlung über das *Pittakall* folgen. Ganz unbezweifelt werden Runge's Untersuchungen für Wissenschaft und Praxis bleibendes Interesse behalten, wenn auch gar manche Erscheinungen und Thatsachen eine andere Deutung erhalten sollten, als er denselben beimisst.

Schlüsslich bemerken wir noch, dass nach einer brieflichen Mittheilung des Herrn Dr. Reichenbach's, von ihm Einrichtungen getroffen sind, um die von ihm entdeckten Stoffe und namentlich das Kreosot in so grossen Quantitäten zu liefern, dass künftighin allen Aufträgen auf der Stelle entsprochen werden könne; auch kann nun der Preis des Kreosots bedeutend ermässigt werden, worüber eine öffentliche Anzeige vielleicht schon im nächsten Hefte die erforderliche nähere Auskunft ertheilen wird.

In der so eben in unsere Hände gelangten 2ten Abth. des [illegible] Bandes vom *deutschen Jahrb. für die Pharmacie*, herausgegeben vom Prof. Dr. Lindes (1833) lesen wir S. 247 eine *Verkaufs-Anzeige* von *Eupion*, *Kreosot*, *Paraffin* und *Naphthalin*, welche vom Herrn Apotheken-Besitzer J. E. Simon in Berlin in grösseren Quantitäten zum Verkauf bereitet

und, zur Bequemlichkeit der Käufer, auch an zwei der angesehensten dasigen Droguerie-Handlungen — Braumüller und Sohn, wie Lampe, Kaufmann und Comp. — abgegeben worden sind, von denen diese Artikel mithin ebenfalls bezogen werden können.

Herr Simon würde sich eben so sehr den Dank des betheiligten Publicums erwerben, als zugleich in seinem eigenen Interesse handeln, wenn er eine genaue Darstellung des von ihm eingeschlagenen Verfahrens und Nachweisung der erforderlichen Reinheit (worüber wenigstens bei dem zu medicinischen Zwecken zu verwendenden Kreosot ausser Zweifel gesetzt zu werden nicht überflüssig sein dürfte) in irgend einer passenden Zeitschrift recht bald veröffentlichen wollte.

II.

Beiträge zur Kenntniss der Fettsubstanzen)*,

von

Dr. J. R. Joss,

Supplenten der speciellen technischen Chemie am k. k. polytechnischen Institute in Wien.

---

1) Ueber die physischen Eigenschaften einiger Fettsubstanzen und der daraus gebildeten Seifen.

Ich habe mir vorgenommen, alle Fettsubstanzen, welche ich mir zu verschaffen im Stande bin, nach ihren physischen Eigenschaften zu untersuchen, ihre Schmelz- und Erstarrungspuncte genau auszumitteln, ihr Verhalten bei der Verseifung zu beobachten und die Unterscheidungsmerkmale der dadurch gewonnenen Seifen festzusetzen. Indem ich nun mit der Bekanntmachung der Resultate einiger dieser Untersuchungen den Anfang mache, bemerke ich ausdrücklich, dass ich nur solche Fettsubstanzen der Untersuchung unterwarf von deren Aechtheit ich mich selbst vollkommen überzeugt hatte und ich bin bei diesem Geschäfte so gewissenhaft zu Werke gegangen,

*) Nebst mehreren anderen Notizen, welche in den nächsten Heften dieses Journals mitgetheilt werden sollen — vorgetragen in der chemischen Section der zehnten Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Wien im September 1832.

dass ich bloss jene animalischen Fettarten in Untersuchung nahm, bei deren Absonderung vom Thiere ich selbst gegenwärtig war.

I. *Cocosbutter.*

Ich verschaffte mir dieselbe durch kaltes Auspressen der Saamenkerne jener kleinen im Handel vorkommenden Cocosnüsse, deren Schalen von den Drechslern zu verschiedenen Luxusgegenständen verarbeitet werden.

Die Farbe dieser dergestalt gewonnenen Fettsubstanz ist sehr schön grünlich-weiss, die Consistenz bei + 7° R. ziemlich fest, ganz der Cacaobutter ähnlich, daher ich sie nicht mit dem Namen *Fett* belegen kann; das Gefüge derselben ist krystallinisch, und etwas davon zwischen die Finger genommen schmilzt augenblicklich. —

Ihr Geruch ist sehr ranzig, was aber von den Nüssen selbst herrührt, derselbe kann ihr jedoch durch Digeriren mit Kohle vollkommen entzogen werden. Sie beginnt schon bei + 17° R. zu schmelzen und ist bei + 25° R. vollkommen geschmolzen, so zwar: dass sie in einer Glasröhre schon durch das Halten in den warmen Händen ganz flüssig wird. In diesem geschmolzenen Zustande ist sie wasserklar; bei + 9,5° R. fängt sich die geschmolzene Butter an zu trüben, und ist bei + 7,5° R. wieder vollkommen starr.

Die daraus durch unmittelbare Zusammensetzung mit Sodiumoxydlauge gewonnene Seife ist blendend weiss, ganz geruchlos, und so spröde, dass sie durch den geringsten Druck in kleine Stücke zerspringt, ja selbst frisch bereitet besitzt sie schon eine sehr bedeutende Härte. Diese Butter zeigt ferner das sonderbare Verhalten, dass sie selbst mit der concentrirtesten Kaliumoxydlauge (Feuerlauge) durchaus keine Verbindung eingeht, und keine Seife bildet; wohl aber mit Sodiumoxydlauge (Sodalauge).

Wird dann dieser siedenden Masse etwas Kochsalz zugesetzt, so erscheint die gebildete sehr harte Seife (das Korn) mit einer solchen Schnelligkeit und so plötzlich auf der Oberfläche der Flüssigkeit, dass es Erstaunen erregt.

II. *Cochenillefett (Poln. Kermesfett).*

Aus polnischem Kermes (Europ. Cochenille) durch Aus-

ziehen mit Schwefeläther erhalten, wodurch über 50 % des angewendeten Materiales gewonnen werden. Dieses Fett besitzt eine röthlichgelbe Farbe, wahrscheinlich von noch etwas beigemengtem Carminium, und einen sehr widerlichen thierischen Geruch, den es diesem Färbestoff selbst mittheilt (denn der Kermes ist nach der Behandlung mit Aether vollkommen geruchlos) auch ist diese Fettsubstanz so spröde, dass sie bei der gewöhnlichen Temperatur sehr leicht in kleine Stücke zerbrochen werden kann.

Das Fett fängt bei + 41,8° R. an zu schmelzen; ist bei + 57, 2 R. vollkommen flüssig, starrt bei + 44° R. an den Rändern, bei + 41,8 R. an der ganzen Oberfläche, und ist bei + 39,8° R. wieder vollkommen fest.

Die daraus durch doppelte Wahlverwandschaft bereitete Sodaseife ist im frischen Zustande sehr weiss und hart, wird aber mit der Zeit gelblich weiss, vollkommen geruchlos, und sehr leicht, ohne dadurch an Härte zu gewinnen; zur Zersetzung des Kaliseifenleims wird ungemein viel Kochsalz erfordert.

III. Dachsfett.

Dasselbe besitzt eine gelblich weisse Farbe, riecht vollkommen wie Gänseschmalz, ist bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig wie Oel mit sehr kleinen griesigen Körnchen gemischt.

Bei + 7° R. ist es zwar noch an der Oberfläche flüssig jedoch wird die Masse nach unten zu consistenter, salbenähnlich, und weiss von Farbe.

Es fängt bei + 15,5° R. an zu schmelzen und wird bei + 31,2° R. vollkommen flüssig; lässt man es nun langsam erkalten, so wird es bei + 17,7° dickflüssiger, trübt sich bei + 9,5° und ist bei + 8,3° sehr dickflüssig wie Firniss. Die daraus kalt dargestellte Sodaseife ist ungemein schön, blendend weiss, und gleicht vollkommen einer gut bereiteten Medicinalseife.

IV. Fasanfett.

Dieses Fett ist gelb, geruchlos und bei der gewöhnlichen Temperatur griesig; bei + 7° R. nimmt es die Consistenz des Rindsschmalzes an, und seine Farbe wird blässer. Schon bei

+ 25° R. fängt es an zu schmelzen, ist bei + 34,4 vollkommen flüssig und bekommt, wenn es in diesem Zustande langsam abgekühlt wird, bei + 19,5 eine Haut und trübt sich bei + 17° R.

Die durch unmittelbare Zusammensetzung kalt bereitete Seife wird sehr weiss, hart und vollkommen geruchlos.

V. *Fuchsfett.*

Das Fuchsfett besitzt die Farbe und die Consistenz des Gänseschmalzes, und der Geruch desselben ist fettartig und nicht unangenehm. Bis + 7° R. abgekühlt stockt es, bekommt die Consistenz des Schweinefettes, und wird gelblicher von Farbe. Bei + 21,6° R. fängt es an zu schmelzen, wird aber erst bei + 43,2 vollkommen flüssig. In diesem geschmolzenen Zustande der allmähligen Abkühlung unterworfen, wird es bei + 20, 2° etwas trübe und dickflüssiger, bei + 19,5 ist die Trübung schon sehr stark, bei + 17,2° wird es dickflüssig wie Honig, und oft bei + 13,9° nicht mehr agil, sondern gestockt *).

VI. *Hasenfett.*

Dieses Fett ist honig- oder dottergelb von Farbe, der Geruch ist ganz jenem des Leinölfirnisses ähnlich; bei der gewöhnlichen Temperatur ist es dickflüssig, syrupähnlich und krümlich; bei + 7° R. trennt es sich in zwei ungleiche Schichten, wovon die obere, beiläufig 1/6 des Ganzen betragend, wie dicker Honig aussieht, das übrige aber unten ganz griesslich wird. An der Luft trocknet es aus, und bekommt gerade so wie jeder andere Firniss eine harte durchsichtige und gelbe Haut.

Das Hasenfett fängt bei + 21° R. an zu schmelzen, ist bei + 38° R. ganz flüssig; bei + 18, 8 wird es dickflüssiger und bekommt bei + 17° die Honigconsistenz. Es verseift sich unendlich schwer, unter Ausscheidung eines braunen Harzes; die daraus durch doppelte Wahlverwandschaft erzeugte Sodaseife ist gelblich, locker, hart und besitzt sehr wenig Geruch.

VII. *Hundefett.*

Die Farbe dieses Fettes ist bräunlich-weiss, der Geruch

*) Wegen Mangel einer gehörigen Quantität dieses Fettes konnte ich bis jetzt noch keine Seife daraus darstellen; denn es ist bekannt, wie arm die eigentlichen Raubthiere gewöhnlich an Fett sind.

desselben sehr schwach fettartig, und die Consistenz bei der mittlern Temperatur wie Gänseschmalz; bei + 7° R. steckt es, erlangt die Consistenz des Schweinefettes und wird rein weiss; durch den Einfluss des Lichtes scheint sich dasselbe zu bleichen, und wird fast blendend weiss. Es fängt bei + 18° R. an zu schmelzen, ist bei + 29,8° vollkommen flüssig und wird durch gelinde Abkühlung bei + 8,8 dickflüssig, bleibt jedoch bei 7,7 noch klar wie Wasser.

Bei der Verseifung desselben trennt sich das Elain sehr gerne vom Stearin, und schwimmt auf dem gebildeten Seifenleim. Die aus dem Stearin des Hundefettes durch doppelte Wahlverwandschaft bereitete Sodaseife ist frisch bereitet schneeweiss und sehr hart; nimmt aber mit der Zeit eine grünlich-weisse Farbe an, und erhärtet dergestalt, dass sie sich unter dem Fingernagel gleichsam blättert, und keine Eindrücke davon annimmt. —

Die aus dem abgesonderten Elain ganz nach derselben Methode dargestellte Seife ist frisch bereitet ebenfalls sehr weiss und weich, mit der Zeit wird sie aber gelblich, fettig anzufühlen, und ziemlich hart.

VIII. Kalbsfett.

Die Farbe dieses Fettes ist sehr weiss, der Geruch etwas scharf und unangenehm, die Consistenz desselben etwas weicher wie Rindstalg und beim Anfühlen schmierig.

Bei + 35, 9 wird es weich, beginnt bei + 41,5 zu schmelzen und ist bei + 46,5 vollkommen geschmolzen; durch allmählige Abkühlung fängt es bei 42,3 an trübe zu werden, starrt bei + 32° an den Rändern und ist bei + 18,3 wieder vollkommen fest.

Die daraus nach der gewöhnlichen Weise bereitete Sodaseife ist von bräunlich-gelber Farbe, fast geruchlos, und ziemlich hart; durch den Einfluss des Lichtes wird sie bräuner.

IX. Kameeltalg.

Das von einem gestorbenen Thier gewonnene Talg aus dem Höcker (welcher aus einem einzigen Fettklumpen besteht) ist im natürlichen und ungeschmolzenen Zustande blendend weiss und ganz geruchlos, wird aber selbst durch das behutsamste Schmelzen schon etwas gelblich. Die Härte des gewöhn-

lichen Rindstalges besitzt es nicht, und ist zwischen den Fingern schmierig, auch schwitzt es im Sommer an der Oberfläche das Elain in kleinen honiggelben Tröpfchen aus.

Bei + 18° R. fängt es au zu schmelzen, ist bei + 44,2° vollkommen flüssig, bekommt bei + 24,7 eine Haut, wird bei + 22° trübe und ist bei 17,1 wieder vollkommen fest.

Die daraus durch Aussalzen dargestellte Seife ist bräunlichweiss, ganz geruchlos, und wird mit der Zeit so hart, dass sie dem Eindrucke des Fingernagels nicht mehr nachgiebt.

Das Kameeltalg-Elain ist gelblich, dickflüssig wie Olivenöl und besitzt einen firnissartigen Geruch, bis + 7° abgekühlt theilt es sich in zwei Schichten, die untere ist weiss und von der Consistenz des Gänseschmalzes, die obere aber blassgelb wie Mandelöl und auch so flüssig. Es fängt bei + 16° an zu schmelzen, ist bei + 29,8 vollkommen flüssig und wird bei 9,2 wieder dickflüssig, bei 8,2 trübe und bei 7,7 salbenartig; das Stearin hingegen ist blendend weiss, geruchlos und im Bruche erdig; es fängt bei + 29,3 an zu schmelzen, ist bei + 48,8 ganz flüssig, starrt bei + 29,8 an der Oberfläche, und bei + 28° an den Rändern; wird bei + 26,8° trübe, ist bei + 26° ganz gestockt und bei + 24° wieder vollkommen fest.

X. Kammfett.

Es ist blendend weiss von Farbe, besitzt eine festere Consistenz als Schweineschmalz, und besteht nach einer, von mir vorgenommenen, genauen Analyse

in 100 Theilen aus:

Elain	0,75
Stearin	0,25
	100

Bei 25,2 fängt es an zu schmelzen, und ist bei + 48,5 vollkommen flüssig, bekommt jedoch durch allmählige Abkühlung bei + 27,2° eine Haut, wird bei 24,5 trübe, und ist bei + 23° wieder fest.

Die daraus durch doppelte Wahlverwandschaft dargestellte Sodaseife besitzt eine gelbliche Farbe, bleibt selbst nach längerer Zeit an der Oberfläche noch etwas schmierig, und so weich, dass sie sehr leicht vom Fingernagel Eindrücke annimmt.

XI. Pferdefett.

Die Farbe desselben ist bräunlich wie weisser Honig und die Consistenz desselben wie dicker Terpentin, der Geruch ist äusserst schwach und fettartig.

Bei + 7° R. besitzt es die Consistenz des Schweinefetts, das Elain jedoch bleibt überall flüssig und umhüllt die festern Stearintheilchen. Bei + 23,6 fängt es an zu schmelzen und ist bei + 38° vollkommen flüssig; durch allmählige Abkühlung belegt es sich bei + 17,8 mit einer Haut, wird bei + 17° dickflüssig, erlangt bei + 16,5 die Consistenz des Honigs, trübt sich bei + 10°, wird bei + 9° noch trüber, und bei + 8° wie dicker Syrup.

Die daraus durch doppelte Wahlverwandschaft erzeugte Sodaseife ist braun und sehr hart, wird mit der Zeit etwas weicher, und nimmt mit dem Fingernagel leicht Eindrücke an.

XII. Pferdemark (aus den Knochen).

Die Farbe desselben ist ganz wie jene des gelben Wachses, der Geruch fettartig und die Consistenz schmierig und salbenähnlich. An der Luft erhärtet zwar dasselbe, und wird schmutzig, grünlichhellgelb, macht aber dennoch die Finger durch das Reiben schmierig.

Eine besondere Eigenthümlichkeit dieser Fettart besteht in seiner schweren Schmelzbarkeit; denn es fängt erst bei + 52° R. an zu schmelzen und ist bei + 67,6 erst dickflüssig wie Syrup. Durch allmählige Abkühlung wird es bei + 60° R. träge flüssig, und besitzt keine Agilität mehr; bei 45,5 ist es aber noch weich.

Auf gewöhnliche Weise in Sodaseife umgewandelt liefert das Pferdemark ein Product, welches sehr leicht, schön weiss, geruchlos und hart ist, mit der Zeit aber wird die Seife so fest, dass sie von dem Fingernagel kaum einen Eindruck annimmt.

2) Ueber die näheren Bestandtheile des Hirschtalgs.

Als vor einigen Jahren, zum Behufe der Vorlesungen, eine Fettsubstanz in ihre näheren Bestandtheile, nämlich in Elain und Stearin, durch absoluten Alkohol zerlegt werden sollte, wählte ich zu dieser Absicht *unverfälschtes Hirschtalg* *), und

*) Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass ich das zum oben erwähnten Versuche angewendete Talg eigenhändig aus einem sch

unterwarf es der Behandlung mit einem Alkohol, welcher nicht vollkommen absolut war, sondern nur bei + 14 R. ein spez. Gewicht von 0,815 zeigte.

Jedoch gerade diesem Missgriffe in der Concentration des Alkohols verdanke ich die Gelegenheit, nachstehende Erfahrung gemacht zu haben.

Ich brachte nämlich eine Menge jenes Hirschtalges in einen Kolben, und liess es mit dem Alkohol aufkochen, wobei ich bemerkte, dass ein Theil des geschmolzenen Hirschtalges unaufgelöst blieb. Ich liess nun den Alkohol erkalten, goss die Flüssigkeit, welche von dem durch die Abkühlung herausgefallenen Antheil ganz dickflüssig war, ab und wiederholte nun diese Operation mehrmal nach einander.

Als nun demungeachtet ein bedeutender Antheil ungelöst blieb, so setzte ich die Behandlung mit Alkohol so lange fort, bis derselbe in siedendem Zustande gar nichts mehr auflöste. Alle auf diese Art erhaltenen geistigen Flüssigkeiten wurden nun vereinigt, bis zum 0 Puncte erkaltet, colirt, das ausgeschiedene Fett durch Pressen von aller Flüssigkeit befreit, mit kaltem absoluten Alkohol gewaschen, und in gelinder Hitze geschmolzen.

Der Deutlichkeit wegen wollen wir diese, in siedendem Alkohol von der oben erwähnten Stärke auflösliche Substanz mit (A), jene aber, welche der Alkohol selbst in der Siedhitze nicht löste, mit (B) bezeichnen.

Die gesammte alkoholische Flüssigkeit wurde filtrirt, durch Destillation im Wasserbade von Alkohol befreit, und lieferte durch diese Behandlung eine gelbliche, bei der gewöhnlichen Temperatur schmierige und fettartig riechende Substanz, welche sich bei der nähern Prüfung als Elain bewährte, und mithin als bekannt keiner weitern Erwähnung bedarf.

Da mir die Zerlegung des Hirschtalges durch diese Behandlung in *drei* verschiedene nähere Bestandtheile ganz neu war, ich auch darüber in keinem chemischen Werke eine Er-

feisten Gebirgshirsch auslöste. Ich führe dieses aus dem Grunde an, weil ich mich dadurch gegen das Misslingen eines wiederholten Versuches verwahren will, indem es möglich ist, dass nur unverfälschter Talg solcher Thiere, welche in hohen Gebirgen einheimisch sind, die später zu erwähnenden Eigenthümlichkeiten besitzt.

wähnung fand, so hielt ich es der Mühe werth, die beiden Substanzen A und B einer weitern Untersuchung zu unterwerfen.

Ich bestimmte zu diesem Ende ihre spez. Gewichte und ihre Schmelzpuncte, wandelte sie dann durch den Verseifungsprozess in Säuren um, und beobachtete auch die Schmelzpunkte der neu erzeugten Producte. Zuletzt suchte ich auch das Verhalten der beiden Fettsubstanzen und der daraus dargestellten Säuren gegen verschiedene Auflösungsmittel zu erforschen, wodurch ich nun einige nähere Daten über diese beiden Körper mitzutheilen im Stande bin. Ich muss jedoch selbst die Unvollständigkeit meiner unternommenen Versuche mit Mangel an Zeit entschuldigen, hoffe aber binnen kurzer Zeit diesem Fehler begegnen zu können.

Eigenschaften der in siedendem Alkohol von 0,815 spez. Gewicht löslichen Substanz A.

Diese Substanz besitzt im erhärteten Zustande eine weisse Farbe, ist geruchlos, spröde und im Bruche matt. Das spez. Gewicht derselben ist bei + 14° R. = 0,970. Einer allmählig gesteigerten Erwärmung ausgesetzt, wird sie bei + 41,3 R. weich, fängt bei + 45,5 an zu schmelzen und ist bei 52,9 geschmolzen; der allmähligen Abkühlung überlassen, fängt sie an sich bei + 45,3 zu trüben, starrt bei 34,5 an den Rändern, und wird erst bei 32,8 wieder vollkommen fest.

In Alkohol von 0,880 spez. Gewicht ist sie bei dem Siedepuncte grösstentheils löslich, und die heisse Flüssigkeit ist milchig trübe; beim Erkalten fällt der grösste Theil derselben wieder heraus und bei der gewöhnlichen Temperatur bleibt blos etwas weniges aufgelöst. In siedendem Alkohol von 0,830 löst sich diese Substanz vollkommen auf, beim Erkalten fällt bloss ein geringer Antheil heraus, die grösste Menge derselben bleibt aber aufgelöst. Eben so wird dieser Körper schon von siedendem Alkohol von 0,815 spez. Gewicht vollkommen aufgelöst, aber durchs Erkalten unverändert und gänzlich wieder daraus gefällt. Vom absoluten Alkohol wird dieser fette Körper schon bei + 40° R. gänzlich aufgelöst; durch Abkühlung fällt wohl ein Theil heraus, der grösste Theil aber wird vom Alkohol in der Auflösung zurückgehalten. Diese Substanz wird ferner von gereinigtem Terpentinöl, so wie von Schwefeläther schon bei geringer Wärme vollkommen aufgelöst, und

diese beiden Auflösungen bleiben selbst bei + 19° R. noch klar und ungetrübt.

Die daraus dargestellte Fettsäure wird bei + 38,5 weich, fängt bei + 42,8 an zu schmelzen, und ist bei + 49° vollkommen geschmolzen. Durch allmählige Abkühlung bis zu + 41,5 fängt sich die Auflösung an zu trüben, beginnt bei 35,2 an den Rändern zu starren, und erlangt bei + 33,5 ihre ursprüngliche harte Consistenz.

In Alkohol von 0,880 spez. Gewicht ist diese Säure, selbst wenn man sie damit kocht, vollkommen unlöslich; dagegen ist sie in siedendem Alkohol von 0,830 zur Hälfte löslich; die Auflösung reagirt schwach sauer, trübt sich sehr bald, und beim Abkühlen fällt fast alles wieder heraus; denn nur ein geringer Theil bleibt aufgelöst.

Vom absoluten Alkohol wird diese Fettsäure schon heiss vollkommen aufgelöst, und fällt beim Erkalten nur zum Theil wieder heraus. Terpentinöl löst schon lauwarm diese Säure mit grosser Leichtigkeit gänzlich auf, und die Auflösung bleibt selbst bei der gewöhnlichen Temperatur vollkommen klar. Schwefeläther hingegen löst erst bei der Siedhitze diese Säure gänzlich auf, und die Flüssigkeit bleibt ebenfalls bei der gewöhnlichen Temperatur ungetrübt und ohne Spur von Niederschlag.

Eigenschaften der im siedenden Alkohol von 0,815 spez. Gewicht unauflöslichen Substanz B.

Was die sinnlich wahrnehmbaren Kennzeichen dieser Fettsubstanz anbelangt, so stimmen dieselben mit jenen des fettigen Körpers A so genau überein; dass man diese beiden Substanzen dadurch fast gar nicht von einander unterscheiden kann. Das spez. Gewicht derselben ist bei + 14° R. = 0,968, also gleichfalls ohne Verschiedenheit.

Der allmähligen Erhitzung ausgesetzt wird diese Substanz bei + 39,1 weich, fängt schon bei + 39,4 an zu schmelzen, und ist bei + 53,5 vollkommen geschmolzen und wasserklar. Wird sie in diesem geschmolzenen Zustande allmählig abgekühlt, so beginnt sie bei + 37,2 an den Rändern zu starren, und erlangt erst bei + 19° R. ihre ursprüngliche feste Consistenz.

In Alkohol von 0,880 spez. Gewicht ist sie vollkommen

sind, welche man in einem Filter aufsammelt, und vollkommen mit Wasser aussüsst. Die dabei abfallenden Aussüsswasser werden nun mit der ersten Lauge vereinigt, neuerdings in eine Flasche gebracht, und abermals mit einer hinlänglichen Menge Phosphor- oder Wein-Säure versetzt, bis die Basis, sei nun diese Kalium- oder Sodium-Oxyd, in ein weinsaures oder phosphorsaures Salz umgewandelt ist, und somit die flüchtigen Fettsäuren in Freiheit gesetzt worden sind.

Die Flüssigkeit wird nun von dem etwa entstandenen Niederschlage getrennt, und aus einer Retorte vorsichtig destillirt, wobei die flüchtigen Fettsäuren mit dem Wasser in die Vorlage übergehen und, wie bekannt, einer weiteren Behandlung zu unterwerfen sind.

Wer es versucht hat, nach dieser Vorschrift zu arbeiten, wird die Erfahrung gemacht haben, dass auf diesem Wege ein grosser Verlust des beabsichtigten Productes unvermeidlich ist; denn da im Voraus nie ausgemittelt werden kann, wie viel eine gegebene Menge der zu zerlegenden Seife an flüchtigen Säuren enthält, so bleibt auch die Quantität der zu verwendenden Phosphor- oder Wein-Säure zur Ausscheidung der feuerbeständigen Fettsäuren unbestimmbar, und man ist somit gezwungen, die erstgenannten Säuren im Uebermaasse hinzuzufügen, wobei aber durch das Erwärmen oder Umschütteln (welches zum Gelingen der Operation unerlässlich ist) ein grosser Theil des zu gewinnenden Productes sich verflüchtiget.

Ich habe, um den Verlust dieser, ohnehin nur in unbedeutender Menge vorkommenden, flüchtigen Säuren so gering wie möglich zu machen, sehr viele Verfahrungsarten versucht, unter denen mir die folgende am besten der Absicht entsprach, daher ich es der Mühe werth halte, sie um so mehr zur öffentlichen Kenntniss zu bringen, als ich von der Brauchbarkeit derselben seit mehreren Jahren die vollkommenste Ueberzeugung erlangte.

Ich verbinde eine geräumige tubulirte Retorte mit einem Woulfe'schen Apparate, dessen Flaschen durch gleichschenkliche Röhren mit einander in Verbindung und in Kühlgefässen stehen, welche während der Operation ohne Unterlass mit Eis angefüllt werden.

Von der zu zerlegenden, und genau abgewogenen, Seife löse

ich nun eine bestimmte kleine Menge in warmen Wasser auf, und setze der Auflösung so lange von einer, ebenfalls genau abgewogenen Menge feingepülverten Weinsäure hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich sauer zu reagiren beginnt. Nun wird die übrig gebliebene Quantität Weinsäure zurückgewogen, die verbrauchte Menge derselben bestimmt, und durch Rechnung ausgemittelt, wie viel man für die ganze Quantität der zu zerlegenden Seife an Weinsäure bedarf.

Jetzt löse ich die zu zersetzende Seife in heissem Wasser auf, schütte die Flüssigkeit in die Retorte, füge die angemessene Menge Weinsäure hinzu, verschliesse die Retortentubulatur luftdicht; und destillire nun aus einem Sandbade so lange, als noch flüchtige Säuren übergehen, welche dann nach geschehener Rectification der weitern Bearbeitung unterworfen werden.

Nach dem Erkalten des Apparates findet man in der Retorte die feuerbeständigen Fettsäuren auf der Salzlauge schwimmend, letztere entfärbe ich dann durch Kohle, und benütze sie zur Gewinnung der darin enthaltenen Weinsäure.

Dass man übrigens, wenn man die Zersetzung durch Weinsäure bewerkstelligt, Sodaseife anwenden muss, ist um so nothwendiger; weil sich bei der Anwendung von Kaliseife das neugebildete saure weinsaure Kaliumoxyd während der Destillation zum Theil ausscheidet, und ein unregelmässiges Aufstossen der Flüssigkeit verursacht, wodurch die übergehenden flüchtigen Säuren mit übergespritzten Salztheilchen verunreinigt werden.

Es bedarf wohl keiner weitern Erinnerung, dass man statt Weinsäure auch flüssige Phosphorsäure zur Zersetzung anwenden kann; ich gab jedoch der erstern aus dem Grunde den Vorzug: weil sie im trockenen Zustande zugesetzt werden kann, und somit die Retorte nicht übermässig mit Flüssigkeit gefüllt wird, was um so unerlässlicher ist, da bekanntlich bei dieser Operation das Ueberspritzen der Masse so viel als möglich vermieden werden muss.

Wie nothwendig übrigens die Anwendung einer solchen Verfahrungsart zur Darstellung dieser flüchtigen Säuren wird, glaube ich schon durch den Umstand erweisen zu können, dass ich aus 60 Loth Hammeltalgseife nicht mehr als 19 Gran

Hircinsäurehydrats und aus 44 Loth Butterseife nur 26 Gran flüchtige Buttersäure gewann *).

III.

Untersuchungen über die Farbenveränderungen der Blüthen,

von

G. Schuebler und C. Lachenmeyer **).

Die Untersuchungen über die Farbenverhältnisse der Blüthen, welche in einigen frühern hier (in den Jahren 1825 und 1831) erschienenen Dissertationen näher niedergelegt sind, bieten ein so weites noch wenig bearbeitetes Feld der Pflanzenphysiologie dar, dass es nicht unzweckmässig erscheinen dürfte, von Zeit zu Zeit fortgesetzte Untersuchungen über diese Verhältnisse mitzutheilen, wie sich Gelegenheit und neuer Stoff zu weitern Versuchen hierzu darbietet. Wir wählen diesmal einige nähere Untersuchungen über die Farbenveränderungen der Blüthen der *Hortensia speciosa*, an welche wir allgemeinere Resultate über die Farbenverhältnisse der Blüthen überhaupt und entsprechende Farbenveränderungen bei andern Pflanzentheilen anreihen.

Es ist eine bekannte Erscheinung, dass die Blüthe der *Hortensia speciosa Pers.* ihre Farbe von Roth in Blau verändert

*) Ich habe im heurigen Jahre den Versuch gemacht die Destillation des Rückstandes, nach der Gewinnung der ersten Portion flüchtiger Säure mehrmals zu wiederholen, und fand, dass durch jede Fortsetzung der Destillation immer neuerdings flüchtige Säure in die Vorlage übergeht, jedoch zuletzt, wie es sich von selbst versteht, mit Elainsäure verunreinigt.

**) Aus einer akademischen Gelegenheitsschrift obigen Titels, die nicht in den Buchhandel kam, und von welcher nur wenige Exemplare abgedruckt wurden. Tübingen 1838.

wenn sie in gewisse Erden gepflanzt wird; so wenig die Sache selbst zweifelhaft ist, so sind jedoch die Ansichten über die nähern Ursachen dieser Farbenveränderung noch getheilt. Das neueste Heft der Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gartenbaus in den königl. Preussischen Staaten (pag. 236. des 8ten Bandes, Jahrg. 1832.) enthält in dieser Beziehung eine Reihe von Versuchen mit künstlichen Erdgemengen von Hrn. Kress in Perleberg, welche sämmtlich zu negativen Resultaten führten und leicht zu dem Schluss verleiten könnten, dass der Stoff selbst noch nicht gefunden sei, durch welchen diese Erscheinung veranlasst werde. Wir hatten Gelegenheit mit einigen Erden, welche diese Eigenschaft hatten, im botanischen Garten zu Tübingen nähere Versuche anzustellen, welche wir hier in Verbindung mit Erfahrungen aus andern Gegenden mittheilen:

1) Die erste Erde, mit welcher hier vor einigen Jahren Versuche angestellt wurden, erhielt der botanische Garten von einem Handelsgärtner aus Frankfurt a. M. Die Erde hatte im ausgezeichneten Grade diese Eigenschaft, und mehrere Gartenbesitzer bedienen sich derselben mit gleich gutem Erfolg. Sie zeichnet sich durch eine schwarze Farbe aus, welche auf Kohle als wirksamen Bestandtheil schliessen liess. Die chemische Analyse zeigte auch wirklich, dass sie sich besonders durch ihren grössern Kohlengehalt vor gewöhnlicher Gartenerde auszeichnete. Die Erde war locker und sandig anzufühlen; bei der chemischen Analyse zeigten sich 100 Theile der in einer Temperatur von 80° R. ausgetrockneten Erde bestehend aus

63,5	Theilen	Quarzsand
13,75	—	grauem Thon, durch Eisenoxydul etwas gefärbt
2,65	—	durch Kali löslicher Humus-Säuren
0,75	—	durch Wasser löslicher Humus-Säuren
8,75	—	feinem Kohlenpulver
1,9	—	kohlensaurem Kalk
8,7	—	enger gebundenem Wasser (Verlust)
100,00		

Die wasserhaltende Kraft der Erde war = 51,4 p. C. oder 100 Theile dieser Erde absorbirten durch Benetzen im trockenen Zustand $51\frac{4}{10}$ Theile Wasser. Um über die etwaige Anwesenheit von Eisen oder Eisen-Salzen sicher zu sein,

wurde die Erde noch einer besondern Prüfung auf diese Stoffe unterworfen. Es liess sich jedoch weder in dem Thon selbst, noch in der gesammten Erde mehr Eisenoxyd auffinden, als dieses in jeder gewöhnlichen Acker- oder Gartenerde der Fall ist. Nach der vorstehenden Analyse ist daher diese Erde ein lehmiger kalkhaltiger Sandboden, der sich durch grossen Kohlengehalt vor gewöhnlicher sandiger Gartenerde auszeichnete.

2) Eine ähnliche Erde erhielten wir vor 2 Jahren von Stuttgart zugeschickt, welche sich gleichfalls durch diese Eigenschaft auszeichnete. Sie hatte, wie die erste, ein schwarzes Aussehen, jedoch ein bedeutend weniger sandiges Anfühlen. Bei der chemischen Analyse zeigte sie sich bestehend in 100 Theilen aus

36,66	Theilen	feinem Quarzsand
40,32	—	feinem Thon, durch etwas Eisenoxydul grau gefärbt,
0,75	—	kohlensaurem Kalk,
2,60	—	Humus-Säure, durch Kali löslich,
0,04	—	durch Wasser löslicher Humus-Säure,
13,41	—	feinem Kohlenpulver,
6,13	—	enger gebundnem Wasser mit Verlust.
100,00		

Die wasserhaltende Kraft dieser Erde war = 94 p. C.

Auch diese Erde enthielt nicht mehr Eisenoxyd als sich in jeder gewöhnlichen Acker- oder Gartenerde findet. Schwefelsäure, womit die Erde mehrere Tage in höherer Temperatur behandelt wurde, löste aus dieser Erde nur 0,58 p. C. Eisenoxydul auf. Diese Erde ist daher ein humushaltiger kalkhaltiger Lehmboden, der sich noch durch grösseren Kohlengehalt als die erste Erde auszeichnet, im Gehalt an Sand jedoch sehr der vorigen Erde nachsteht.

3) Eine dritte Erde, die sich durch diese Eigenschaft auszeichnet, verdanken wir der Mittheilung von Hrn. Med. Dr. Schütz in Calw; sie wurde von den Kohlenmeilern der Umgebungen von Calw auf dem Schwarzwald gesammelt; die in sie gepflanzten Hortensien hatten die Eigenschaft zwar oft jedoch nicht immer, blaue Blüthen zu entwickeln, statt blau färbten sich einzelne Blüthen blos violett oder waren nur unbedeutend ins Blaue spielend; 100 Theile dieser Erde zeigten sich bestehend aus

47,5	Theilen	Quarzsand,
40,4	—	durch etwas Eisenoxydul gefärbtem Thon,
1,0	—	kohlensaurem Kalk,

1,9	—	durch Kali löslicher Humus-Säure
0,3	—	durch Wasser löslicher Humus-Säure,
5,6	—	feinem Kohlenpulver,
3,3	—	enger gebundenem Wasser.
100,0		

Ihre wasserhaltende Kraft war = 59 p. C.

Auch diese Erde enthielt nicht mehr Eisenoxyd, als jede gewöhnliche Ackererde, ihr Kohlengehalt war geringer als bei den zwei vorhergehenden Erden, wahrscheinlich besitzt sie aus diesem Grunde auch weniger sicher die Eigenschaft die Hortensien blau zu färben, als die beiden vorhergehenden Erden.

Es dürfte wohl keinem Zweifel unterworfen sein, dass in diesen drei Erden Kohle als der wirksame Bestandtheil anzusehen ist, womit auch in andern Gegenden angestellte Erfahrungen übereinstimmen, so bemerkt Rautenbach in Soest wiederholt schöne blaue Hortensien erhalten zu haben, welche er in Kohlenmeilererde gepflanzt hatte *); nach einigen Erfahrungen soll alle Kohlenmeilererde von Nadelhölzern, deren obere Schicht schon einige Jahre ohne neues Brennen an der Luft lag, sicherer diese Eigenschaft besitzen.

Wir bemühten uns bis jetzt vergebens eisen- oder alaunhaltige Erde aus unsern Gegenden zu erhalten, welche den in sie gepflanzten Hortensien die gleiche Eigenschaft, sich blau zu färben, ertheilte; eben so wenig gelang es uns, im botanischen Garten zu Tübingen durch künstliche Beimengung von Eisen, Eisenoxyd und Alaun in verschiedenen Verhältnissen Erden diese Eigenschaft zu ertheilen. Auch in andern Gegenden misslangen mehrere Versuche mit Eisen; namentlich war dieses bei Versuchen der Fall, welche auf der Zechliner Glashütte mit künstlich zusammengesetzten eisenhaltigen Erden angestellt wurden **). Uebereinstimmend ist damit eine von dem vielverdienten Link, ordentl. Professor der Botanik in Berlin, angeführte Beobachtung, der zu Folge auf der Isola-bella in Ober-Italien alle Hortensien blau blühen, obgleich Eisen in der Erde dieser Insel fehlt ***), wenigstens nicht in

*) Verhandlungen des Berliner Garten-Vereins. Tom. 7. pag. 12. und Tom. 8. pag. 64.

**) Verh. d. Berl. Gart. Vereins. Tom. 6. p. 81.

***) Verh. d. Berl. Gart. Vereins Tom. 5. p. 416.

grösserer Menge darin enthalten sein dürfte, als dieses in jeder gewöhnlichen Gartenerde der Fall ist.

Nach den sogleich anzuführenden Erfahrungen ist es demohngeachtet nicht zu bezweifeln, dass unter gewissen, noch nicht hinreichend ausgemittelten, Verhältnissen, auch Eisenoxyde und Alaun den Erden diese Eigenschaft ertheilen. Es gehören dahin folgende:

4) Hr. Hofgärtner Fintelmann auf der Pfaueninsel bei Potsdam erhielt aus seinen Umgebungen eine Erde, welche sich durch diese Eigenschaft auszeichnete *), bei der Untersuchung zeigte sie sich in 100 Theilen zusammengesetzt aus

81,9	Theilen	Kieselerde,
7,7	—	Humus mit Feuchtigkeit,
4,6	—	feinem Kohlenpulver,
4,2	—	Eisenoxyd,
1,2	—	phosphorsaurem Kalk,
0,4	—	Verlust.
100,0		

An Kohle enthielt diese Erde daher weniger als die drei vorhergehenden, ob diese gleich noch grösser war, als bei gewöhnlicher Garten- oder Ackererde, dagegen zeichnete sich diese Erde besonders durch grossen Gehalt an Eisenoxyd vor gewöhnlicher Erde aus. — Hr. Fintelmann bemerkt zugleich, dass es ihm auch selbst schon gelungen sei, durch Zusatz von Eisenoxyden gewöhnlicher Gartenerde diese Eigenschaft zu ertheilen, dass jedoch die in solchen künstlich zusammengesetzten Erden gezogenen Pflanzen gewöhnlich nicht das gesunde kräftige Aussehen erhalten, wie jene, welche in natürlichen Erden gepflanzt werden.

5) Hr. Rautenbach in Soest fand, dass eine Hortensia mit schöner blauer Farbe blühte, deren Erde aus ⅔ Heideerde und ⅓ feinem englischen Roth (Eisenoxyd durch Ausglühen von Eisenvitriol erhalten) zusammengesetzt war **), deren Oberfläche zugleich fingersdick mit demselben Eisenoxyd überstreut wurde.

6) Derselbe machte die Beobachtung, dass blau blühende Hortensien, welche in alte Kohlenmeilererde gepflanzt und einigemal mit Eisenvitriol-Wasser begossen worden, dadurch ein

*) Verhandl. d. Berl. G. V. Tom. 5. p. 60.

**) Verhandl. d. Berl. G. V. Tom. 8. p. 64.

dunkleres Grün ihrer Blätter und ein dunkleres Blau ihrer Blüthen erhielten. Das nämliche bewirkten auch eiserne Nägel, welche in einem andern Topf mit alter Kohlenmeilererde tief eingesteckt wurden.

In mehreren pflanzenphysiologischen Schriften findet man angeführt, dass Eisenoxyd und Eisen-Salze diese Eigenschaft besitzen; schon früher scheinen daher in verschiedenen Gegenden ähnliche Beobachtungen gemacht worden zu sein. —

7) Ueber die Wirkung von Alaun finden sich in derselben Gesellschafts-Schrift nähere Beobachtungen *) einiger Mitglieder des Garten-Vereins von Perleberg; eine Hortensia, welche in einem etwas schweren, aber guten Thonboden im freien Lande stand, entwickelte auf Begiesung mit einer Alaunauflösung blaue Blüthen; die Menge des Alauns betrug höchstens ½ Loth, in ein Glas Wasser aufgelöst, womit die Pflanze begossen wurde. Denselben guten Erfolg hatte bei einer 2ten in einem Topf stehenden Hortensie Beimengung von pulverisirtem Alaun. Der Blumentopf wurde ⅓ voll Erde gefüllt, über diese so viel gröblich gestossener Alaun gestreut, dass die Erde nicht ganz damit bedeckt wurde und hierauf wieder 1 Zoll hoch Erde gebracht und die Pflanze in diese alaunhaltige Erde gesetzt; eine 3te Hortensia wurde mit einer Auflösung begossen, welche in einem halben Quart (28½ Loth) Wasser selbst 6 Loth Alaun enthielt. Die Pflanze entwickelte gleichfalls einige blaue Blüthen, erkrankte aber durch diese starke Alaunauflösung. Bei einigen weitern Versuchen gelang es jedoch nicht durch Alaun-Begiessung die rothe Farbe der Hortensien in Blau umzuändern **).

Fassen wir diese sämmtliche Versuche zusammen und berücksichtigen wir die Art, wie diese Stoffe (Kohle, Eisenoxydul, schwefelsaures Eisenoxydul, Alaun) auf die Hortensien

*) Verh. des Berl. G. V. Tom. 7. pag. 105.

**) Auch in Kastners Archiv der Naturkunde (Tom. XII. p. 397) finden sich Beobachtungen, nach welchen Erden, welche mit alaunhaltigem Wasser begossen oder mit englisch Roth oder okerhaltigen Erden vermengt werden, die Eigenschaft erhielten, blaublühende Hortensien zu entwickeln.

überhaupt einwirken können, so ist es höchst unwahrscheinlich, dass Kohle und Eisenoxyde, welche sich nach dem Vorstehenden besonders wirksam zeigen, als solche in die Wurzel der Pflanzen übergehen, und in den Blüthenblättern absetzen sollten; die blaue Farbe dieser Blüthen ist sehr vergänglich, sie ist durch Einwirkung von freien Säuren nicht weniger leicht in das gewöhnliche Roth der Blüthen dieser Pflanzen umzuändern, als dieses bei andern blauen Blüthen-Farbstoffen der Fall ist; der durch Alkohol ausgezogene blaue Farbstoff solcher Blüthen geht durch die Einwirkung jeder schwachen Säure in das gewöhnliche Roth dieser Blüthen über, während sich umgekehrt der aus rothblühenden Hortensien ausgezogene rothe Farbstoff durch Zusatz von verdünnten Alkalien in dieselbe blaue Farbe umändern lässt, wie wir sie durch diese Erdgemenge hervorgebracht finden. Es wird dadurch höchst wahrscheinlich, dass die Wirkungen dieser Erdgemenge auf demselben allgemeinen Grund beruhen, dass durch sie das ganze Erdreich in einen mehr desoxydirten Zustand versetzt wird, als dieses bei gewöhnlicher Gartenerde der Fall ist, wozu sich die oben angeführten Stoffe sämmtlich gut eignen, indem sie theils unmittelbar eine grosse Neigung besitzen, sich mit Sauerstoff und Säuren zu verbinden, welches vorzüglich bei der Kohle, Eisen und unvollkommenen Eisenoxyden der Fall ist, theils in ihrem zersetzten Zustand, der durch die übrige Beimengung des Bodens eingeleitet werden kann, diese Eigenschaft erhalten können, wie dieses bei Alaun- und Eisenvitriolauflösungen in Berührung mit den übrigen an organischen Beimengungen reichen Bestandtheilen des Bodens leicht geschehen kann, da diese gewöhnlich zugleich kohlensauren Kalk und alkalische Stoffe überhaupt beigemengt enthalten.

Beruht diese Erscheinung auf einer Desoxydation, so erklärt sich zugleich, warum es oft nicht gelingt, durch künstliche Erdgemenge dieselbe Wirkung zu erhalten, wenn diesen auch in obigen Verhältnissen die einzelnen Stoffe zugesetzt werden. Um diese Wirkung sicher zu erhalten, müssten wir Kohle, Eisenoxyde und die übrigen Bestandtheile des Bodens immer in demselben Oxydationsgrade, in denselben Verhältnis-

sen mit wenig Sauerstoff gesättigt, zu solchen Erdgemengen anwenden können, welches genau wohl nicht auszuführen möglich ist, indem die Oxydationsverhältnisse der Kohle und Eisenoxyde und dieser mit Kohle und organischen Stoffen gemischten Erde sehr viele feine Verschiedenheiten besitzen, welche schon während des Trocknens der Erden mannigfaltige Abänderungen erleiden.

Diese Farbenveränderungen der Hortensien stehen im Pflanzenreich nicht so isolirt, als es für den ersten Blick scheinen könnte. Sie schliessen sich vielmehr schön an verschiedene Farbenveränderungen an, welche sich bei den Blüthen mehrerer anderer Pflanzen auf eine entsprechende Art in den verschiedenen Stadien ihrer Entwicklung nachweisen lassen. Viele Asperifolien, viele Arten der Gattungen Pulmonaria, Borago, Myosotis, Echium und andere zeigen sich beim Oeffnen ihrer Blüthen roth gefärbt und gehen in wenigen Tagen durch Violett bis in Blau über. Sie scheinen in diesem Fall mit fortschreitender Entwicklung in einen mehr desoxydirten Zustand überzugehen. Die Blüthen vieler Arten und Gattungen Oenothera und Gaura, die Blüthen mancher Caprifolien, die Scheibenblüthen mancher Aster-Arten gehen mit gelber Farbe auf und ändern sich in wenigen Tagen vom Gelben durchs Orange bis ins Gelblich-roth oder Rothbraune; auch dieser Uebergang von Gelb in Orange und Roth entspricht den Farbenveränderungen, welche Farbstoffe der gelb blühenden Pflanzen durch Alkalien erleiden, sie entsprechen daher gleichfalls einer mit fortschreitender Entwicklung zunehmenden Desoxydation.

Die Farbe der Blätter vieler Bäume im Herbst aus den Gattungen Pyrus, Rhus, Vitis, Cissus, Cornus u. a. verändern sich auf ähnliche Art; sie gehen von ihrem grünen Zustand gegen den Herbst ins Gelbe und von diesem oft durch Orange bis Roth über; noch in höherem Grade zeigen diese Farbveränderungen viele Beeren, Früchte und Obstarten. Sie gehen beim weitern Ausreifen vom Grünen durchs Gelbe bis ins Rothe über, manche setzen die Veränderung noch weiter fort von Roth durch Violett bis ins Blaue. Gewöhnlich enthalten diese Früchte in ihrem grünen unreifen Zustand viele freie Pflanzen-

Säuren, deren Menge sich vermindert, wobei sie in einen mehr milden, oft selbst süssen Zustand übergehen, während sie nach und nach letztere Farben annehmen; man bemerkt dieses bei mehreren Rubus-Arten, Pflaumen, Kirschen, Weintrauben.

Die Ordnung, nach welcher diese Farbenveränderungen erfolgen, ergibt sich näher aus beiliegender Zeichnung Tab. I. Die im innern Zirkel nach der Ordnung der Farben des Regenbogens eingetragenen 6 Hauptfarben entsprechen der Ordnung der Farben, in welcher sich die feinen Farbstoffe der Blüthen vieler blau, violett und roth blühender Pflanzen selbst der nämlichen Blüthe durch Zusatz von mehr oder weniger Alkalien und Säuren verändern; zwischen diese 6 Hauptfarben lassen sich bei den feineren Farbstoffen der Blüthen von Cheiranthus incanus, annuus, Hemerocallis caerulea und verschiedenen anderen, noch viele feine Farbennuancen in einem zusammenhängenden Farbencirkel hervorrufen, wenn die Versuche mit gehöriger Genauigkeit angestellt werden; wir begnügen uns hier mit Bezeichnung der 6 Hauptfarben, indem gewöhnlich nur diese bei Angaben über Farben der Blüthen unterschieden werden; die den 6 Hauptfarben beigesetzten Zahlen entsprechen der relativen Häufigkeit, in welchen einzelne Farben in den Blüthen der Pflanzen vorkommen, wenn die Summe der sämmtlich beobachteten Blüthen auf 1000 reducirt wird *).

*) Es liegen diesen Zahlen die Farbenverhältnisse der Blüthen der Flora Deutschlands zum Grunde, worüber eine nächstens hier erscheinende Dissertation die nähern Resultate mittheilen wird; die Flora Deutschlands besitzt im Mittel unter 1000 Phanerogamen mit deutlich ausgebildeten Blüthen 344 weiss, 299 gelb, 5 orange, 177 roth, 59 violett, 90 blau, 16 grün, 4,3 braun, 1,4 schwarz, 1,3 grau blühende Arten. Werden die weissblühenden von den übrigen abgezogen, und die 3 so selten vorkommenden Farben grau, braun und schwarz hier nicht in weitere Berechnung gebracht, so blühen im Mittel unter 1000 mit gefärbten Blüthen 456 gelb, 8 orange, 270 roth, 91 violett, 138 blau und 25 grün, wie sie die Zeichnung eingesetzt enthält; es schien uns angemessen, die weissen Blüthen hier zuerst abzuziehen, indem alle Blüthenfarben in Weiss übergehen können, und wie uns schon früher nähere Untersuchungen zeigten, sich auch in den weissen Blüthen gewöhnlich durch chemische Reagentien noch ein Farbstoff nachweisen lässt (siehe p. 19. der Dissertation von Frank über die Farben der Blüthen), daher sich die weissen Blüthen als sehr erblasste Arten der übrigen Farben ansehen lassen, die Blüthenblätter sind alle im unvoll-

Die drei Hauptfarben, gelb, roth und blau sind am häufigsten in den Blüthen vorkommend; unter ihnen ist gelb die häufigste, blau die seltnere. Die Zwischenfarben grün, orange und violett sind weit seltener, unter letztern ist violett noch am häufigsten. Auch in den Farbenveränderungen der Blüthen und Früchte zeigen sich diese drei Hauptfarben am häufigsten; die Zwischenfarben sind oft weniger deutlich bemerkbar; oft treten bei diesen Veränderungen nur einzelne der Farben deutlicher hervor, zuweilen werden einzelne der dazwischen liegenden Farben übersprungen, wobei jedoch gleichfalls eine gewisse Ordnung nicht zu verkennen ist. Die Blätter vieler Bäume im Herbst ändern sich so vom Grünen durchs Gelbe und Orange bis Roth; manche sich blau färbende Früchte gehen vom Grünen mit Ueberspringen des Gelben sogleich ins Rothe, und von diesem durchs Violette ins Blaue über. Das Gleiche ist der Fall bei manchen weniger feinen, aus abgestorbenen Vegetabilien bereiteten Reagentien; die gewöhnliche Lakmustinctur lässt sich durch Zusatz von Säuren und Alkalien nur von Roth durch Violett bis Blau ändern, während dagegen die feinen frisch ausgezogenen Farbstoffe vieler violett- und blaublühenden Pflanzen (Cheiranthus incanus, Hemerocallis caerulea, mancher blauen Violen und anderer) sich von Roth durch Violett, Blau bis ins Grüne und Gelbe in den feinsten Farbenübergängen, umändern lassen. Bei ausgebildeten Blüthen, Stengelblättern und Früchten scheinen diese Farbenveränderungen immer nach derselben Ordnung zu erfolgen, sie entsprechen den Veränderungen, welche Alkalien in den Farbstoffen der Blüthen hervorrufen; sie deuten sämmtlich auf eine mit fortschreitender Entwicklung zunehmende Desoxydation dieser

kommen entwickelten Zustand weiss ehe sie aufbrechen, und blühen nach Göppert's neuen Versuchen auch wirklich weiss, wenn ihre Entwicklung durch stark auf ihren Vegetationsprozess einwirkende Stoffe namentlich durch ätherische Oele gestört wird. Die von Agardh aufgestellte Ansicht *), die weissen Blüthen als desoxydirte und die gefärbten Blüthen überhaupt als höher oxydirte im Gegensatz der weiss gefärbt blühenden anzusehen, hat daher wenig Wahrscheinlichkeit für sich; wir werden vielmehr in den gefärbten Blüthen selbst die Gegensätze suchen müssen.

*) Allgemeine Biologie der Pflanzen von Agardh aus dem Schwedischen übersetzt von Creplin. Greifswald bei Koch. 1832. p. 269.

Pflanzentheile; die in den 6 äussern concentrischen Ringen eingetragenen Erscheinungen sind nähere Belege für das eben Erwähnte.

Hegetschweiler beobachtete, dass manche Pflanzen mit schwefelgelben Blüthen leicht ins Goldgelbe und Orange übergehen, wenn sie höherer Temperatur und intenserem Licht ausgesetzt werden, während umgekehrt blaue Blüthen auf einem nassen Standort und im Schatten oft röthliche Blüthen entwikkeln *); beides stimmt mit dem hier erwähnten schön überein.

Merkwürdig ist es, dass sich dagegen bei der ersten Entwicklung der Blätter mancher Pflanzen oft eine entgegengesetzte Reihenfolge der Farben zeigt. Die ersten sich entwikkelnden Blättchen mancher Eichen, Pappeln, mancher Varietäten der rothen Gartennelke sind Anfangs roth oder röthlich, und gehen nach und nach durchs Gelbrothe und Gelblichte ins Grüne über; sie zeigen daher in ihrer Entwicklung eine Reihenfolge der Farben, wie sie die durch Alkalien gerötheten gelben Blüthen von Roth bis Gelb erleiden. Bei der Entfaltung dieser Blätter ist daher die Reihenfolge ihrer Farben gerade entgegengesetzt der Reihenfolge, welche ablebende Pflanzentheile zeigen. Die erstere Reihenfolge entspricht einer Zunahme des Sauerstoffs, einer Oxydation; die letztere einer Verminderung desselben, einer Desoxydation. Viele Pflanzenblätter enthalten auch wirklich während ihres vollkommen ausgebildeten grünen Zustandes vorzüglich viele freie Pflanzensäure. Schon Newton und Biot machten darauf aufmerksam, dass die Vegetation bei den Farbenveränderungen, die sie hervorbringt, derjenigen Reihenfolge der Farben folge, welche in den sogenannten Newton'schen Ringen statt habe, und Biot glaubte namentlich, durch viele Beobachtungen gefunden zu haben, dass, so lange Blätter und Blüthen in der Entwicklung begriffen sind, sie in der Reihenfolge der Farben aufwärts steigen (von roth bis grün), dagegen in ihrer absteigenden Lebensperiode auch in der Reihe der Farben in entgegengesetzter Ordnung abwärts gehen **). Es schien uns der Natur dieser Erscheinungen angemessener und in pflanzenphysiologischen Beziehungen wich-

*) Hegetschweiler Beiträge zu einer kritischen Aufzählung der Schweizer-Pflanzen. Zürich 1831. p. 203.

**) Biot's Lehrbuch der Experimentalphysik (die 2te Auflage der

tiger zu sein, hier diese Farbenveränderungen auf solche zurückzuführen, welche Oxydations- und Desoxydationserscheinungen entsprechen und sich selbst künstlich in ähnlicher Ordnung hervorrufen lassen.

Es könnte einen Widerspruch in sich zu enthalten scheinen, dass in dem Farbenspectrum der Blüthen beide Farbenreihen (die gelb-rothe und blau-rothe) in Roth zusammenstossen und Roth selbst auf eine entgegengesetzte Art, in den gelben Blüthen-Farbstoffen durch Alkalien, durch Desoxydation in den blauen durch Säure, durch Oxydation entstehen solle; einige einfache Versuche können jedoch leicht die Richtigkeit des eben Erwähnten zeigen. Untersucht man das auf diese entgegengesetzte Art entstehende Roth etwas näher, so zeigt sich zwischen beiden eine wesentliche Verschiedenheit; das aus den gelben Blüthen durch Alkalien entstehende Roth ist gewöhnlich mehr ein gelblichtes oder schmutzig bräunlich Roth, es steht an Reinheit und Lebhaftigkeit dem Roth sehr nach, welches blau und violett blühende Pflanzen durch Säuren aus sich hervorrufen lassen. Auch zeigen die roth blühenden Pflanzen in dieser Beziehung grosse Verschiedenheiten; die Farbstoffe der violett und roth blühenden Varietäten von Pflanzen der blaurothen Farbenreihe (der gewöhnlichen Levkojen) lassen so durch Alkalien und Säuren die Farbenabänderung von Roth durch Violett, Blau bis ins Grüngelbe weit reiner und vollständiger aus sich hervorrufen, als dieses bei rothen Farbstoffen von Varietäten der gelb-rothen Farbenreihe (der gewöhnlichen Dahlia pinnata) gelingt, während umgekehrt die durch Alkalien gerötheten gelben Farbenstoffe der Blüthen durch Säuren wieder in Gelb zurückkehren. — Die rothblühenden Pflanzen lassen sich daher auch wirklich in 2 Hälften theilen, in solche, welche eine grössere Neigung besitzen, in die gelbe Farbe überzugehen, und in solche, welche geneigter sind blaue und violette Blüthen zu entwickeln. Wir verweisen in dieser Beziehung auf die Anordnung der grössern Gattungen der Pflanzen nach ihren Hauptfarben, welche die Annalen der Gewächskunde aus den früher hier erschienenen Dissertationen von Köhler und

deutschen Bearbeitung von Fechner p. 74. des 5ten Bandes Leipzig 1829.)

Müller mittheilten *), wo sich bereits gegen 20 verherrschend rothblühende Gattungen in die jener Abhandlung beiliegenden Farbenkreise eingetragen finden, die nach diesen Grundsätzen in 2 Hälften getheilt sind, an welche sich ohne Zweifel noch viele weitere Gattungen anreihen werden, über deren Farbenverhältnisse wir bis jetzt noch keine näheren Untersuchungen besitzen. — Nicht nur roth, sondern jede Farbe lässt sich auf ähnliche Art in zwei Hälften theilen, je nachdem sie sich mehr auf diese oder jene Seite hinneigt, wie ein Blick auf jene Farbenkreise zeigt; es scheint sich dieses an die neuern Untersuchungen Dutrochet's anzureihen, nach welchen sich die Farbstoffe der beiden Seiten der Stengelblätter der Pflanzen polarisch entgegengesetzt verhalten, die obere dem Licht mehr ausgesetzte Seite als die desoxydirte, die untere als die oxydirte, obgleich die Versuche selbst, durch welche Dutrochet, durch Anwendung eines galvanischen Stroms, zu diesen Resultaten gelangte, auch eine andere Erklärung zulassen **).

IV.

Ueber das Alkaloid aus Solanum tuberosum,

von

Dr. Fr. Julius Otto.

Die natürliche Familie der Solaneen enthält im Allgemeinen verdächtige Pflanzen, ein grosser Theil derselben ist als höchst narkotisch oder scharf längst bekannt (wie die Pflanzen der Gattungen *Datura, Atropa, Hyosciamus*) und nur als Ausnahme kann es gelten, dass einige Pflanzen dieser Familie essbare Früchte und Knollen liefern (wie *Solanum lycopersicum* und

*) Annalen der Gewächskunde von Dr. Eschweiler, 5ter Band pag. 566—574. Regensburg 1830—1831.

**) Nouveau Bulletin des sciences par la société philomatique de Paris. 1832. pag. 20 u. 25.

nierenartige Physalis Alkekengi u. s. w. Nachdem Sertürner zuerst, und nach ihm viele Andere, das wirkende Princip mehrerer Pflanzen oder Pflanzentheile in einem basischen Stoffe (Alkaloid) entdeckt hatten, konnte es nicht fehlen, dass man auch die *Solaneen* in dieser Beziehung einer Prüfung unterwarf. Ich kann die Menge von Versuchen nicht wohl aufzählen, welche angestellt worden sind, um namentlich in den Pflanzen aus den Gattungen *Atropa, Datura, Hyoscianus*, das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein eines Alkaloids darzuthun. Wenn nun auch rücksichtlich dieser drei Gattungen die Resultate Anfangs bis auf die neueste Zeit, wo nach vielen verfehlten Versuchen endlich von mehreren Seiten das vorgesteckte Ziel erreicht worden *), negativ ausfielen, so gelang es doch Desfosses in einigen der minder verdächtigen *Solaneen* in *Solanum Dulcamara* und *Solanum nigrum*, ein die Wirkungen dieser Pflanzen wenigstens zum Theil bedingendes Alkaloid aufzufinden. Nach Desfosses fanden es Payen und Chevallier in den Beeren, Stängeln, und Blättern von *Solanum verbascifolium*, und Baup führte an, es in den *Kartoffeln*, jedoch mehr in den Keimen als Knollen, gefunden zu haben. Pelletier konnte es in europäischen *Solanum*-Arten nicht finden, dagegen aber wohl in *Solanum mammosum* **). Aus den *Kartoffeln* glaubte auch J. Spatzier ein Alkaloid erhalten zu haben, dadurch dass er den vom Stärkemehl getrennten Saft derselben mit Aetzammoniak fällte ***). Döbereiner ****) und nach demselben mehrere andere Chemiker †) zeigten

*) Eine übersichtliche Zusammenstellung aller neuen Entdeckungen auf diesem Felde im Laufe des vorigen Jahres werden wir in einem der nächsten Hefte vorlegen. D. Red.

**) Ausführlichere Nachweisungen über diese Arbeiten s. in Gmelin's Handb. d. theoret. Chemie N. A. Bd. II. S. 967. Auch Peschier (vergl. Trommsdorff's n. Journ. XIV. 2. 269) und neuerdings O. Henry (vgl. n. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VIII. 79) haben das Solanin aus dem Bittersüss nach etwas abgeänderten Methoden dargestellt. D. Red.

***) Vgl. N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. I. 311 ff. Spatzier erhielt aus 100 Pf. Kartoffeln in dieser Weise 3 bis 4 Unzen seines vermeintlichen Solanins! D. Red.

****) Ebend. II. 99. D. Red.

†) z. B. Biltz. Ebend. S. 385. D. Red.

aber, dass dieser Niederschlag, den Spatzier als das Alkaloid betrachtete, vorzüglich aus phosphorsauren erdigen Salzen, namentlich aus phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, bestand, wie es die grosse Menge der in den Kartoffeln vorkommenden Phosphorsäure, Kalk- und Talkerde auch schon vermuthen liess*). Spatzier wollte durch den Gebrauch seines angeblichen Alkaloids bei dem Rindvieh bedeutende Krankheiten erzeugt haben ja ein gewisser Dr. Malik, welcher in Verbindung mit Spatzier Versuche mit dem Alkaloid anstellte, ging so weit zu behaupten die Rinderpest, diese bei uns sich nicht erzeugende, sondern nur durch Ansteckung fortpflanzende Krankheit, durch dies Alkaloid und durch die Fütterung mit rohen Kartoffeln hervorgebracht zu haben **)!

Die allgemeine Anwendung der Kartoffeln als schätzbares Nahrungsmittel für Menschen und Thiere, als häufig benutztes Material zur Branntweinbereitung u. s. w. erklären leicht das grosse Aufsehen, welches Anfangs diese, ganz schlagend erscheinenden Versuche erregten. Nur durch die vielen von anderen Chemikern angestellten und ein negatives Resultat gebenden Versuche konnte dies Aufsehen geschwächt werden. So war es sehr problematisch, selbst unwahrscheinlich geworden, dass unser *Solanum tuberosum* ein Alkaloid enthalte. Baup's Angaben so wie die im Folgenden anzuführenden Krankheitsfälle brachten mich auf diesen Gegenstand und zogen meine Aufmerksamkeit vorzüglich auf die Keime der Kartoffeln.

Man hat nämlich hier im Herzogthum Braunschweig erst seit ohngefähr fünf Jahren allgemeiner angefangen Branntwein aus Kartoffeln zu brennen, und natürlich auch den so erhaltenen Spühlicht (Schlempe) zur Fütterung und zum Mästen des Rindviehes benutzt. Von dieser Zeit an haben einige der bedeutendsten Brenner an dem Mastvieh eine Krankheit bemerkt, welche ihnen früher gänzlich fremd war. Im Monat Juni (denn man fährt selbst im Sommer fort Branntwein aus Kartoffeln zu brennen) bekommen diese Thiere mehr oder minder angeschwollene Füsse, bei deren Berühren sie Schmerzen äussern, das Haar sträubt sich; bei einigen zeigen sich die Beine bis

*) Der Niederschlag kann allerdings etwas, jedoch nur eine sehr geringe Quantität des Alkaloids enthalten.

**) Vgl. N. Jahrb. Bd. I. S. 313. Anm. D. Red.

an den Leib stark geröthet und heiss, bei andern ausserdem noch Bläschen auf der Haut, welche eine gelbliche ätzende Flüssigkeit enthalten, nach und nach aufbrechen und eine Borke bilden, wodurch die Beine das Ansehen bekommen, als wären sie mit einer hellbraunen Masse überzogen. Die Gliedmassen sind schwer beweglich und die Thiere können sich nur mit Mühe niederlegen und aufstehen, in der Gegend der Klauen, am Saume, sind Geschwüre vorhanden, die sich oft vergrössern, dass man befürchten muss, die Klauen werden sich lostrennen. Die Thiere haben heftige Schmerzen, lassen vom Futter ab, zeigen heftiges Fieber, Anfangs entzündlicher Natur, später auf den höchsten Grad von Schwäche deutend. Wenn auch Anfangs der Mist noch regelmässig abging, so stellt sich doch nach einigen Tagen ein stinkender schmerzhafter Durchfall ein und die Thiere werden so schwach, dass sie beständig mit ausgestreckten Gliedmassen liegen, und dass alle Bemühung sie aufzuheben vergeblich ist. Die Schleimhäute des Maules und der Nase bekommen eine sehr blasse Farbe, aus dem Maule fliesst ein zäher Speichel und die Bindehaut der Augen sondert eine Menge Schleim ab, der bald übelriechend wird. Durch das beständige Liegen bilden sich bisweilen brandige Flecken an dem Rücken und an den obern Partien der Schenkel aus. Dies sind die Symptome der Krankheit, welche, wenn nicht Arzneimittel angewendet werden, mit dem Tode der Thiere enden kann. Die Section zweier, um die Haut zu retten, geschlachteter Thiere zeigte Ergiessung einer wässrigen gelben Flüssigkeit zwischen Haut und Muskel, gänzlichen Fettmangel, blasse Farbe der Muskeln. Das Cadaver verwest sehr schnell. —

Herr Thierarzt Quidde, von welchem diese Krankheitsgeschichte gegeben ist, behandelt die erkrankten Thiere wie folgt: Die Fütterung wird sogleich verändert, anstatt der Schlempe wird Heu oder Grünfutter gegeben. Ausserdem erhalten die Thiere entzündungswidrige, und darmentleerende Mittel; die geschwollenen Glieder werden mit schleimigen Mitteln lauwarm gewaschen und die Geschwüre mit balsamischen Mitteln geheilt. Diese Behandlung erwiess sich von zwölf Stück der erkrankten Thiere an zehen Stück als zweckmässig, die übrigen zwei, bei welchen die Krankheit schon vor der Behandlung einen bedeutend hohen Grad erreicht hatte, konnten nicht gerettet

werden. Jetzt, nachdem man mit der Krankheit mehr vertraut ist, wendet man auch noch Aderlässe von 4—6 Pfund an und braucht diese neben andern entzündungswidrigen Mitteln sogar als Präservativ. Die krank gewesenen und die durch Präservative gesund erhaltenen Thiere gewöhnen sich nach und nach so an die Kartoffelschlempe, dass sie ohne Nachtheil fortwährend damit gefüttert werden. Zu bemerken ist noch, dass die Milchkühe bei weitem weniger als die Ochsen von dieser Krankheit afficirt werden, oder wenn sie erkrankt sind, doch die Krankheit bei ihnen in minderem Grade sich zeigt; die Gliedmaassen sind weniger geschwollen und geröthet, die Munterkeit und Fresslust ist nicht so gestört, und die Milch findet sich in Qualität und Quantität nicht verändert. Am Euter der Kühe zeigt sich ein geringer Ausschlag. Schon oben führte ich an, dass diese Krankheit des Viehes sich gewöhnlich im Juni einstelle; vom September aber ab, als von welcher Zeit man neu geerntete Kartoffeln zum Branntweinbrennen benutzt, hört man durchaus nichts mehr von derselben. Es war daher sehr natürlich, dass man gleich Anfangs die schädlichen Wirkungen der im Juni und den folgenden Sommermonaten gefütterten Kartoffelnbranntweinschlempe aus einer Veränderung ableitete, welche die Kartoffeln beim Keimungsprocesse erlitten hätten.

Diese Thatsachen waren es, wie oben erwähnt, welche mich veranlassten, zuerst die Kartoffel-Keime in Rücksicht auf ein, vielleicht heftig wirkendes Alkaloid einer chemischen Prüfung zu unterwerfen. Mit Quantitäten von fünfzig bis achtzig Pfund arbeitend, gelang es mir auch, ein Alkaloid wirklich abzuscheiden. Indem ich dessen Eigenschaften näher prüfte, fand ich, dass dieselben im Wesentlichen mit denen übereinstimmten, welche Desfosses von seinem in *Solanum Dulcamara* u. s. w. gefundenen und *Solanin* benannten Alkaloide angegeben hat. Es ist daher wohl nicht zu zweifeln, dass beide Stoffe identisch sind, und dass das Solanin die ganze Gattung Solanum charakterisirt; hierdurch wird wieder die chemischähnliche Zusammensetzung der Pflanzen einer und derselben natürlichen Gattung dargethan, und zugleich auch wahrscheinlich gemacht, dass man später in zweifelhaften Fällen sich der Chemie als Führerin bedienen werde, um einer Pflanze

ihren natürlichen Standpunct anzuweisen, wie sie es schon längst in der Mineralogie hat thun müssen.

Das aus den Keimen erhaltene *Solanin*, dessen chemische Eigenschaften ich weiter unten anführen werde, nachdem ich von seiner Bereitungsart gesprochen, stellt ein weisses, aus höchst feinen spiessigen Krystallen bestehendes Pulver dar. Es ist im Wasser fast ganz unlöslich, bildet aber mit den Säuren meist leicht auflösliche Verbindungen, welche sich, besonders die mit Schwefelsäure, durch einen im hohen Grade kratzenden Geschmack, auszeichnen, der sich vorzüglich nach einigen Minuten im Schlunde zeigt und sehr lange anhält. Das Solanin für sich, im reinen Zustande, schmeckt wegen seiner Schwerlöslichkeit nur schwach kratzend, die Kartoffelkeime aber welche das Solanin an eine, vielleicht eigenthümliche, Säure gebunden enthalten, schmecken ganz den künstlich dargestellten auflöslichen Solaninsalzen ähnlich.

Nachdem jetzt die Existenz eines Alkaloides in den Keimen erwiesen war, wurde es erforderlich zu versuchen: ob sich dasselbe feindlich gegen den thierischen Organismus äussere, und zwar in dem Maasse, dass die schädlichen Wirkungen, welche man von der aus gekeimten Kartoffeln gewonnenen Branntweinschlempe auf das Rindvieh bemerkt hatte, ihm zugeschrieben werden könnten.

Es wurde zu diesem Zwecke einem kleinen Kaninchen ein Gran Solanin gegeben, welches durch einen Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure in Wasser auflöslich gemacht war. Nach 6 Stunden erfolgte der Tod.

Ein anderes grösseres Kaninchen erhielt 4 Gran schwefelsaures Solanin und auch dieses starb nach ohngefähr 8 Stunden.

Ausgezeichnet war die lähmende Wirkung des Solanins auf die Extremitäten, namentlich auf die hintern; es theilt diese Eigenschaft mit dem Morphin. Etwa eine Stunde nachher, als das grössere Thierchen die genannte Gabe des Alkaloids erhalten hatte, war dasselbe unfähig die Hinterfüsse nachzuziehen, später gab sich dies Symptom wieder etwas. Bei dem kleineren Kaninchen waren die Hinterfüsse ganz steif und die Zehen ausgespreizt. Ausserdem zeigten die Thiere grosse Niedergeschlagenheit, Anstrengung zum Erbrechen und durch klägliche Töne zu erkennen gegebenen Schmerz. Das geöff-

nete Cadaver liess keine örtlichen Entzündungen wahrnehmen. Das Solanin scheint mehr auf das Gehirn und namentlich auf das Rückenmark zu wirken, die Venen strotzten von Blut, die Verdauung war ganz unterbrochen, denn das genommene Futter fand sich unverändert im Magen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Solanin zu den ziemlich heftig wirkenden narkotischen Stoffen gehört, und es ist wohl nicht eben gewagt zu behaupten, dass die nachtheiligen Wirkungen der aus gekeimten Kartoffeln erhaltenen Schlempe wenigstens zum Theil durch das in den Keimen vorhandene Solanin bedingt werden können. Es war jetzt natürlich erforderlich zu untersuchen, ob in den Kartoffeln selbst das Solanin schon gebildet vorhanden sei, oder ob sich dasselbe bei dem Keimen erst bilde. Ich habe deshalb die Kartoffeln untersucht und allerdings gefunden, dass dieselben Solanin enthalten, aber in so geringer Menge, dass ich es kaum abzuscheiden vermochte, sondern mich vorzüglich mit einigen charakteristischen Reactionen begnügen musste. Es war nun noch zu erforschen, ob das Alkaloid in der ganzen Knolle verbreitet sei oder ob dasselbe etwa vorzüglich in den Organen der Schale seinen Sitz aufgeschlagen hätte. Zu diesem Behufe wurde eine nicht unbedeutende Quantität Kartoffeln durch Abschaben von der Schale befreit und diese Schalen einer chemischen Untersuchung unterworfen, es ergab sich aber ein Resultat, welches ich in der That nicht erwartet hatte, ich konnte nämlich auch keine Spur der Alkaloids in den Schalen finden. Dies war mir sehr auffallend, weil Mehrere den Sitz der schädlichen Wirkungen der rohen Kartoffeln in der Schale gemuthmasst hatten. Als ich aber überdachte, dass bei dem Keimen der Kartoffeln die Schale ganz unverändert bleibt und nur zusammenschrumpft, selbst wenn der grösste Theil des mehligen Kernes durchs Keimen verzehrt ist, fand ich die Sache ganz in seiner Ordnung.

In dem Kartoffelkraute gelang es mir ebenfalls das Solanin nachzuweisen, und ferner auch aus der Schlempe, welche von gekeimten Kartoffeln erhalten war, dasselbe sogar abzuscheiden, wodurch wenigstens bewiesen ist, dass das Solanin durch den Gährungsprocess nicht zerstört wird, und dass es nicht

wie einige Laien fälschlicher Weise glauben, bei der Destillation mit übergehe, und sich im Branntweine finde.

Abscheidungsarten des Solanins.

Desfosses, welcher, wie im Eingange erwähnt ist, das Solanin zuerst in den Beeren von *Solanum nigrum* auffand, schied dasselbe auf folgende Weise ab. Die Beeren wurden ausgepresst, der Saft filtrirt und mit Aetzammoniak versetzt, der erhaltene Niederschlag, welcher neben phosphorsauren erdigen Salzen das Alkaloid enthält, wird zu möglichst vollkommener Entfernung des Extractiv- und Farbestoffs mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit Weingeist gekocht. Der kochend heisse Weingeist liess abfiltrirt beim Erkalten schon Solanin fallen; ein anderer Theil wurde noch durch Abdampfen desselben erhalten. Da die unreifen Beeren Wachs enthalten, welches sich nur schwierig vom Solanin trennen lässt, so ist es vortheilhaft reife Beeren anzuwenden.

Peschier*) hat denselben Weg eingeschlagen, nur anstatt den vom Ammoniak erzeugten Niederschlag nach dem Auswaschen mit Weingeist zu kochen, löst er denselben erst in destillirtem Essig auf, und filtrirt von einer sich ausscheidenden grünen Materie ab, dampft dann ein, fällt jetzt wieder mit Ammoniak und entzieht diesem getrockneten Niederschlage das Alkaloid durch kochenden Alkohol.

Payen und Chevallier, welche das Solanin aus den Beeren von *Solanum verbascifolium* abgeschieden haben, schlugen dazu folgenden Weg ein. Sie kochten die trockenen zerstossenen Beeren mit Weingeist aus, dampften den erhaltenen Auszug ab, und behandelten das zurückbleibende harzige Extract mit Wasser, welches das Harz ungelöst liess. Die erhaltene wässrige Flüssigkeit wurde mit Bittererde digerirt, wobei sich Ammoniak entwickelte. Der durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennte, ausgewaschene und getrocknete Niederschlag, wurde mit Weingeist in der Siedhitze behandelt. Sie erhielten so eine gelbliche Tinctur, welche beim Abdampfen ein gelbliches Pulver und eine krystallinische körnige Materie hinterliess, die durch Waschen mit Wasser, Auflösung in Weingeist, Behan-

*) Vergl. oben S. 59. Anm.

dem der Auflösung mit Thierkohle, Filtriren und Krystallisiren gereinigt wurde.

Als ich zuerst nur kleine Quantitäten getrockneter Keime in Arbeit nahm, bediente ich mich dieser letzteren von Chevallier und Payen angegebenen Methode; das geistige Extract der Keime hatte einen unausstehlich widrigen Geruch und höchst kratzenden Geschmack, bei dem Behandeln desselben mit Wasser, dem ich eine geringe Menge Schwefelsäure zugesetzt hatte, blieb ebenfalls eine bedeutende Quantität einer harzigen Substanz ungelöst. Der mit dem Bittererde-Niederschlag gekochte Weingeist gab mir nach dem Abfiltriren schon beim Erkalten krystallinisches weisses Solanin.

Später nun aber, als ich grössere, zu Versuchen hinreichende Quantitäten des Alkaloides darstellte, und frische Keime bearbeitete, habe ich folgenden Weg eingeschlagen:

Die frischen Keime wurden so fein als nur möglich zerstampft, denn ehe das organische Gebilde derselben nicht zerstört ist, können Auflösungsmittel nur wenig einwirken. Die erhaltene breiartige Masse wurde in einem kupfernen Kessel mit Wasser, welches durch Schwefelsäure schwach angesäuert war, einige Stunden in einer dem Kochpuncte nahen Temperatur erhalten und endlich eine Viertelstunde gekocht. Aus der fast erkalteten Masse wurde durch Auspressen die Flüssigkeit gewonnen, diese zum Klären 12 Stunden der Ruhe überlassen, dann decantirt und der dicke Schlamm auf einen wollenen Spitzbeutel gegeben.

Die so erhaltene klare dunkelbraune Flüssigkeit wurde nun zur Entfernung des Extractivstoffs, und der in grosser Menge vorkommenden Phosphorsäure so wie der zugesetzten Schwefelsäure mit einer Auflösung von Bleizucker versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Durch einen wollenen Spitzbeutel wurde auch dieser von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser gut ausgesüsst. Die so behandelte Flüssigkeit war jetzt nur weingelb gefärbt, sie wurde zur Ausfällung des überschüssig zugesetzten Bleioxyds mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure versetzt, und konnte nach 12 Stunden von dem niedergefallenen schwefelsauren Bleioxyde sehr leicht und vollständig decantirt werden. Dies Ausfällen des Bleioxyds kann auch unterlassen werden, wenn man nicht gar zu viel Bleizucker

in Ueberschuss angewandt hat. Die so vom Bleie befreite, das Solanin an Essigsäure oder an Schwefelsäure gebunden enthaltende gelbliche Flüssigkeit wurde nun in einem Kessel erhitzt, mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt und 12 Stunden der Ruhe überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der entstandene gelblichweisse Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet; dann zerrieben mit dem zehnfachen Gewichte höchst rectificirten Weingeistes in der Siedhitze behandelt und der so erhaltene Auszug kochend filtrirt. Die durchgehende Flüssigkeit erstarrte sofort zu einer Masse, welche aus höchst feinen Spiesschen bestand; ja schon auf dem Filter schied sich eine bedeutende Menge des Solanins aus, so dass bei dem Filtriren der wiederholten Auskochungen die Vorrichtung getroffen werden musste den Trichter mit dem Filtrum, mittelst eines durchbohrten Korkes, in einem grösseren Trichter zu befestigen, und den Raum zwischen beiden mit kochendem Wasser anzufüllen. Hierdurch wurde der alkoholische Auszug auf dem Filter immer in einer dem Siedpuncte nahen Temperatur erhalten. Um Verdunstung des Alkohols zu vermeiden, wurde der innere Trichter mit einer Glasplatte bedeckt.

Die erste Auskochung des Niederschlags lieferte ein zwar weisses Solanin, welches aber durch etwas harz- oder wachsartigen Stoff verunreinigt war, daher auf dem Filter zu einer hornartigen Masse eintrocknete. Die späteren Auszüge des Kalkniederschlags lieferten vollkommen reines Alkaloid. Es könnte hiernach vortheilhaft sein, den durch Kalk erhaltenen Niederschlag, vor der Behandlung mit kochendem Alkohol, mit kaltem Alkahol und mit Aether auszuziehen, da in beiden das Solanin höchst wenig auflöslich ist.

Im Allgemeinen auf dieselbe Art und Weise wurde das Alkaloid in den Kartoffeln und in dem Kartoffelkraute nachgewiesen. Die Kartoffeln wurden auf einem Reibeisen zerrieben, der Brei mit schwefelsäurehaltigem Wasser einige Stunden digerirt, ausgepresst, die Flüssigkeit zur Abscheidung des Eiweissstoffes zum Sieden erhitzt, von diesem durch Filtriren getrennt, und da sie nur wenig gefärbt erschien, sofort mit Kalkmilch gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen wie oben mit kochendem Alkohol

behandelt, und so eine Auflösung erhalten, welche beim Erkalten zwar kein Solanin auskrystallisiren liess, die aber beim Verdampfen dasselbe in weissen Flocken ausschied. Diese Flocken lösten sich auf Zusatz von einem Tropfen Schwefelsäure sofort auf und liessen eine harz- oder wachsartige Substanz zurück. Die Auflösung in Schwefelsäure zeigte nun die weiter unten anzuführenden charakteristischen Reactionen.

Ganz so wie die Kartoffeln verhielt sich das Kartoffelkraut, bei dessen Untersuchung ganz der Weg eingeschlagen wurde, welcher zur Darstellung des Alkaloids aus den Keimen gedient hatte, nur war die Arbeit viel mühsamer und widerlicher wegen der grossen Menge des alle Flüssigkeiten färbenden Extractivstoffes.

Auch aus der Schlempe wurde das Solanin auf die angeführte Weise erhalten; da diese an sich schon sehr sauer war, so konnte der Zusatz von Schwefelsäure entbehrt werden.

Eigenschaften des Solanins.

Das von Desfosses abgeschiedene Solanin erschien als ein weisses Pulver, das von Payen und Chevallier erhaltene stellte fast farblose, durchsichtige, feine platte rechtwinklige Säulen dar*). Das von mir dargestellte Solanin glich dem schwefelsauren Chinin im Aeussern, nur waren die Nadeln bei weitem feiner und kürzer.

Im *Platinlöffel erhitzt* schmilzt es zu gelblicher Flüssigkeit, welche beim Erkalten erstarrt; stärker erhitzt bräunt es sich, giebt brennbares Gas aus, und wird verkohlt. Die Kohle lässt sich ziemlich leicht und vollständig verbrennen.

In einer *Glasröhre erhitzt* schmilzt das Solanin ebenfalls, wird braun und gibt Dämpfe aus, welche Curcumapapier nicht bräunen, im Gegentheil Lakmuspapier röthen; es kann also nur höchst wenig Stickstoff enthalten, worauf auch schon seine geringe Sättigungscapacität deutet**).

*) Das von Henry (vgl. oben S. 59 Anm.) dargestellte: hornartig, spröde, braun, liefert zerrieben ein weisses Pulver mit einem Stich ins Grünliche; war offenbar nicht rein. D. Red.

**) Dieses Verhalten des Solanins bei der Zersetzung in einer Glasröhre, durch welches es sich, so viel mir bekannt, von allen andern Alkaloiden unterscheidet, erregte Anfangs grosses Misstrauen in Rück-

Das Solanin löst sich in 5000 Theilen *kochenden Wassers;* nach Desfosses in 8000 Theilen.

Es erfordert zur Auflösung 500 Theile *kalten Alkohols* von 0,839 spec. Gew. und 125 Theile von demselben *kochenden Alkohol.* Die Auflöslichkeit in Alkohol wird durch die Gegenwart von Harz als einem electronegativen Körper vermehrt, es entsteht gleichsam ein harzsaures Alkaloid; daher bleibt bei der Darstellung des Solanins in der Flüssigkeit ziemlich viel Solanin in Auflösung, welches erst durch Abdampfen, jedoch natürlich nicht ganz rein, erhalten werden kann.

Das Solanin bedarf zur Auflösung 4000 Theile *Schwefeläther.*

Die Auflöslichkeit des Alkaloids in den genannten Menstruis wurde auf die Weise bestimmt, dass eine überschüssige Menge Solanin mit denselben bei gewöhnlicher Temperatur oder kochend behandelt wurde. Nach dem Filtriren wurden 10 Grammen der Auflösung auf einem Uhrglase abgedampft und der Rückstand auf demselben gewogen.

Die Auflösungen des Solanins wirken nicht auf die *Reactionspapiere.* Bringt man aber auf ein durch Säure geröthetes Lakmuspapier etwas Wasser und Solanin in Substanz, so wird nach einiger Zeit die blaue Farbe des Papiers fast vollkommen wieder hergestellt, als Beweis dass es die Säuren neutralisirt und nur wegen seiner bedeutenden Schwerlöslichkeit in Wasser nicht auf Curcuma wirkt.

Mit den *Säuren* geht das Solanin Verbindungen ein, welche theils krystallisirbar sind, theils nur als gummiartige Massen erhalten werden können, und welche man sich ganz einfach direct, oder durch doppelte Wahlverwandschaft verschaffen kann.

Schwefelsaures Solanin erhält man, wenn Solanin mit etwas Wasser übergossen, erwärmt und so lange verdünnte

sicht der Basicität desselben. Ich unterliess daher nicht, Herrn Prof. Liebig in Giessen eine Quantität meines Solanins zu überschicken mit der Bitte von demselben eine Analyse der Elementarbestandtheile anzustellen oder anstellen zu lassen. Meiner Bitte hat dieser ausgezeichnete Chemiker jetzt Genüge geleistet und die Resultate der Analyse in den *Annalen der Pharmacie* (Bd. VII. Heft 2.) S. 150—153. bekannt gemacht. Ich werde dieselben weiter unten (S. 72.) anführen. O.

Schwefelsäure zugesetzt wird, bis vollständige Auflösung erfolgt ist. Beim Abdampfen hinterbleibt das schwefelsaure Solanin als eine körnige krystallinische Masse, welche sich in kaltem Wasser leicht auflöst, in heissem aber in ein saures und basisches Salz zu zersetzen scheint, indem die Flüssigkeit beim Erhitzen trübe wird. Hat man zu viel Schwefelsäure zugegeben, so hinterbleibt beim Abdampfen eine gummiartige Masse, also wahrscheinlich das saure Salz.

Salzsaures Solanin wird, wie das schwefelsaure Solanin, durch Sättigen des Alkaloids mit Salzsäure dargestellt. Es bleibt beim Abdampfen als gummiartige Masse zurück, die sich leicht in Wasser auflöst.

Essigsaures Solanin. Wie vorige Salze erhalten, gummiartige Masse in Wasser leicht auflöslich.

Kleesaures Solanin. Blättrige Krystalle. Ziemlich schwer auflöslich.

Phosphorsaures Solanin wird erhalten durch Fällung einer Auflösung des schwefelsauren Solanins mit phosphorsauren Natron. Weisses krystallinisches Pulver; das schwerlöslichste von allen mir bekannten Solaninsalzen.

Die auflöslichen Solaninsalze besitzen im höchsten Grade einen widerlich kratzenden *Geschmack.*

Das schwefelsaure Solanin gab in Wasser gelöst folgende Reactionen:

Aetzkali brachte sogleich einen weissen krystallinisch-pulvrigen Niederschlag hervor.

Aetzammoniak macht die Auflösung Anfangs opal, nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einer Gallerte; in verdünnten Auflösungen entsteht Anfangs keine Trübung, später aber ein krystallinischer Niederschlag.

Kohlensaures Natron verhält sich wie Ammoniak.

Kohlensaures Ammoniak brachte sogleich einen starken krystallinischen Niederschlag hervor, vielleicht ein Doppelsalz.

Blutlaugensalz veränderte Anfangs die Flüssigkeit nicht; nach einigen Stunden entstand ein weisser pulvriger Niederschlag.

Galläpfelaufguss erzeugte selbst in sehr verdünnten Auflösungen einen weissen flockigen Niederschlag.

Kleesaures Kali brachte in der concentrirten Auflösung einen schwachen, pulvrigen Niederschlag hervor, der später krystallinisch wurde.

Jodkalium bewirkte Anfangs keinen Niederschlag, die Flüssigkeit färbte sich aber schwach bräunlich gelb; nach einigen Stunden entstand ein krystallinischer Niederschlag.

Wässrige Jodauflösung färbt selbst die verdünntesten Auflösungen des Solanins sogleich bräunlich, und bringt man in diese Auflösungen Jod in kleinen Stücken, so wird jedes derselben mit einer braunen syrupartigen Flüssigkeit umgeben. Dieses Reagens ist für das Solanin am empfindlichsten; ich habe durch dasselbe die Gegenwart des Alkaloids in Flüssigkeiten nachgewiesen, in denen es auf andere Weise nicht zu erkennen war.

Phosphorsaures Natron bringt selbst in verdünnten Auflösungen einen weissen krystallinischen Niederschlag hervor.

Chromsaures Kali bewirkt ebenfalls in ziemlich verdünnten Auflösungen einen gelblichen Niederschlag.

Salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak erzeugt auch noch in ziemlich verdünnten Flüssigkeiten einen bläulich-grünen Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt Anfangs keine Veränderung, später violette Färbung, dann Reduction.

Goldauflösung verändert Anfangs die Flüssigkeit nicht, später erfolgt Reduction.

Salpetersaures Quecksilberoxydul zeigt keine Wirkung.

Sublimatauflösung erzeugt nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag. (Calomel?)

Jodstärkemehlauflösung wird nicht verändert.

Chlorplatin ist ebenfalls ohne Reaction.

Wird Solanin neben Jod unter eine Glasglocke gebracht, so nimmt es in sehr kurzer Zeit eine schöne braune Farbe an. Dies Jodsolanin ist ganz luftbeständig und löst sich in Wasser mit brauner Farbe; man erhält es auch wenn man Jod und Solanin mit etwas Wasser zusammenreibt.

Betrachtet man diese Reactionen, so wird man finden, dass

es im Allgemeinen diejenigen sind, welche die Alkaloide mit den genannten Reagentien zu geben pflegen*).

Zusammensetzung des Solanins.

R. Blauhut hat die Güte gehabt unter Anleitung Liebigs das diesem Herren überschickte Solanin zu zerlegen**). Um den Stickstoffgehalt desselben darzuthun wurden mit dem Alkaloid noch folgende Versuche gemacht: Salzsaures Solanin wurde der trocknen Destillation unterworfen und so eine ölartige Flüssigkeit erhalten, welche mit Kalkhydrat behandelt einen Ammoniakgehalt durch den Geruch und durch Salzsäure entstehende Nebel darlegte. Mit Aetzkali gab das Solanin nur zweifelhafte ammoniakalische Reaction.

In Liebigs Apparate getrocknet bis zu 130° Cels: wo es nicht schmolz und nicht zersetzt wurde, gab es ohngefähr $\frac{1}{10}$ Krystallwasser. In diesem Zustande mit Kupferoxyd verbrannt wurden erhalten

I. von 0,552 Grmm. *Solanin* 1,235 Kohlensäure 0,441 Wasser.
II. von 0,349 - - 0,784 - 0,281 -

Dies giebt für 100 nach

I. 61,86 Kohlenstoff. II. 62,11 Kohlenstoff.
8,87 Wasserstoff 8,92 Wasserstoff.

0,707 Gramme Solanin in Liebigs Apparate mit trocknem salzsaurem Gas gesättigt, von der überschüssigen Salzsäure befreit, hatten 0,030 Salzsäure absorbirt; das Salz in Wasser gelöst mit salpetersauren Silberoxyd gefällt gab 0,122 Gramme Chlorsilber, welchen auch 0,030 Gramme Salzsäure entsprechen. 0,473 Gramme Solanin absorbirten bei einem zweiten Versuche 0,020 salzsaures Gas

100 Solanin sättigen also nach

I. 4,237. II. 4,289 Salzsäure

und hieraus ergiebt sich der Stickstoffgehalt, welcher bekannt-

*) Wünschenswerth wäre die Prüfung mit noch einigen anderen Reagentien, z. B. Jodsäure, und namentlich mit concentrirten Säuren gewesen, welche mit mehreren Alkaloiden so charakteristische Erscheinungen liefern. (Vgl. Duflos's Untersuchungen über Morphin und Narkotin, im n. Jahrb. I. 105, Strychnin und Brucin Ebend. II. 68, die Chinalkaloide Ebend. 304 u. a. m. und Henry's Angaben über das Solanin. Ebend. VIII. 80. D. Red.

**) Vgl. oben S. 68 fg. Anm.

lich nach Liebig mit der Sättigungscapacität in bestimmtem Verhältnisse steht, zu 1,64 in 100 Solanin.

Die elementare Zusammensetzung des Solanins ergiebt sich hiernach

	Versuche in 100 Theilen		Berechnung*) in 100 Th. Atome
	I.	II.	
Kohlenstoff	61,86	62,11	62,66=42 A.
Wasserstoff	8,87	8,92	8,27=63 -
Stickstoff	1,64	1,64	1,72=1 -
Sauerstoff	27,63	27,33	27,34=14 -
	100,00	100,00	99,99

Ich erfahre so eben, dass im vorigen Jahre das Mastvieh eines der bedeutendsten Güter im Herzogthume Braunschweig, auf welchem im Sommer zum ersten Male Branntwein, und zwar aus Kartoffeln, die zu dieser Zeit natürlich bedeutend gekeimt hatten, gebrannt wurde, an derselben oben erwähnten Krankheit gelitten habe, und anstatt fett zu werden abgemagert sei. Auch hier in Braunschweig hatte sich diese Krankheit wieder gezeigt. Das Vieh aber eines der rationellsten Branntweinbrenner, des Herrn Müller, der im ehevorigen Jahre durch diese Krankheit bedeutenden Verlust erlitten, und der in Folge meiner Untersuchungen auf meinen Rath alle die zum Branntweinbrennen verwandten Kartoffeln zuvor abkeimen liess, ist von derselben verschont geblieben. Dies scheint zu bestätigen, dass das Solanin in den gekeimten Kartoffeln das schädlich wirkende Princip ist.

Im Preussischen, so in den bedeutenden Brennereien zu Althaltensleben, Hundisburg u. s. w., hatte ich früher nie von dieser Krankheit gehört, denn man kannte dieselbe gar nicht, gewiss aus dem Grunde, dass wenigstens in den genannten, so viel ich weiss aber in den meisten, Brennereien nur während des Winterhalbjahrs Branntwein aus Kartoffeln gebrannt wird,

*) Das Mischungsgewicht eines Aequivalents Solanin mit 2 MG Stickstoff würde hiernach = 101,416 sein. Nach Desfosses neutralisiren 100 Th. Solanin 10,987 Schwefelsäure, wonach das Mischungsgewicht dann 45, 6 sein würde. Henry's Analyse (deren Unzuverlässigkeit schon angemerkt wurde vergl. Jahrbuch Bd. VIII. S. 80.) weicht in ihren Resultaten im hohen Grad ab von den vorstehenden.
D. Red.

Sollte das Solanin in den Arzneischatz aufgenommen werden, so würde dasselbe am zweckmässigsten auf eben angegebene Art und Weise immer aus den Keimen dargestellt werden können. Die Keime kann man sich sehr leicht im Frühjahre in bedeutender Menge verschaffen. Die Ausbeute ist indess nur gering; fünfzig Pfund frischer, freilich etwas grosser Keime, gaben mir nur etwas über ein Loth Solanin. Zu bemerken ist, dass, je kleiner die Keime sind, sie desto mehr Solanin enthalten. Einen bis zwei Zoll lange Keime schmecken heftig kratzend, während einen Fuss und darüber lange Keime fast ganz geschmacklos sind.

Hahnemann's Anhänger werden das Solanin gewiss bald in ihren Arzneischatz aufnehmen, wenn sie berücksichtigen, dass die *Dulcamara* seit geraumer Zeit gegen Hautausschläge benutzt wurde, und dass die Kartoffelkeime, also doch wahrscheinlich das Solanin, in der Schlempe den Thieren eine Krankheit zuzieht, bei welcher sich so ausgezeichnete Exanthemen bilden *).

*) Gewiss wird auch von jedem vorurtheilsfreien Arzt und Naturforscher die genauere toxikologische und therapeutische Prüfung dieses neuen Körpers, wie so mancher anderer, aus ähnlichem Grunde und im Interesse der Wissenschaft überhaupt recht angelegentlich gewünscht werden. D. Red.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Ueber eine nichtzündende Flamme,*

beobachtet von

J. W. Doebereiner *).

Wenn man das glühende Verbrennen des Aethers an einer erhitzten Platinspirale oder an einem zu einem hohlen Zylinder aufgerollten Platingewebe im *Dunkeln* beobachtet, so gewahrt man fast immer an der Oberfläche des Platins eine blasse hellblaue, oft hochlodernde Flamme, welche zwar sehr warm, aber nicht zündend ist und sogleich verschwindet, wenn das Platin rothglühend wird. Beim Forschen nach den Bedingungen dieser sehr interessanten Erscheinung entdeckte ich, dass der Aether schon bei der Temperatur des kochenden Wassers sich partiell zu Sauerstoffäther und Aetherlampensäure oxydirt und dabei in diese gleichsam todte, hellblaue Flamme ausbricht, wovon man sich überzeugen kann, wenn man an einem finstern Orte Aether tropfenweise in ein bis zu dieser Temperatur oder einige Grade höher erhitztes Sandbad fallen lässt; oder wenn man denselben auf eine den Dämpfen des (unter einem Drucke von 28 bis 29'' Quecksilberhöhe) kochenden Wassers ausgesetzte Platinschaale tröpfelt. Im letzten Falle werden die Sinne dreifach afficirt; man gewahrt nämlich 1) die Erscheinung des Leidenfrostischen Experiments, 2) jene blasse Flamme und 3) das Auftreten des zu Thränen und zum Niessen reizenden Dampfes des Sauerstoffäthers und der Aetherlampensäure. Alkohol, Sauerstoffäther, Holzspiritus und Kampher geben unter gleichen Umständen keine solche Flamme. Nähert man der blauen Atherflamme eine brennende Spirituslampe, so geht sie augenblicklich in die helle zündende Flamme über, mit welcher Aether unter den gewöhnlichen Umständen verbrennt.

*) Aus einem Briefe d. d. den 16. Jan. 1834.

2) *Ausserordentliche Verdichtung des Sauerstoffes durch Platinmohr,*

beobachtet von

J. W. Doebereiner *).

Der Platinmohr verwandelt die Ameisensäure in Kohlensäure (ohne Mitwirkung der äussern Luft); aus der Menge der letztern habe ich den Gehalt an mechanisch verdichtetem Sauerstoff im Platinmohr berechnet und das höchst interessante Resultat erhalten, dass 1 Cubikzoll (= 4608 Gran) des nach Edmund Davy's Methode bereiteten Platinmohrs 250 Cubikzoll Sauerstoffgas verdichtet enthält, dass mithin ersterer letzteres mit einer Kraft anzieht (und verdichtet), welche gleich ist dem Drucke von ohngefähr 800 bis 1000 Atmosphären. Künftig darüber Näheres.

---

3) *Französisches Platin.*

In der Sitzung der Pariser Akademie vom 6. Jan. 1834 theilte Herr Dangez folgendes Resultat einer Analyse von einigen Grammen eines Erzes des sogenannten *französischen Platins* mit.

Titansäure . .	8
Nickel . .	2,5
Kupfer . .	0,5
Kieselerde . .	Spuren.

Der Rest bestand aus *Eisen*, aber nicht eine Spur, weder von Silber, noch Gold, noch Platin fand sich darin: so dass ihm dieses Erz als titansaures Eisen, von Eisenoxydhydrat (hydroxide de fer) umhüllt, betrachtet werden zu können scheint.

---

4) *Türkisches Mittel auf den Grund des Wassers zu sehen, und Drehungen des Kamphers auf dem Wasser.*

„Bei schlechtem Wetter giessen die Fischer des Bosporus ein paar Tropfen Oel auf die Wasserfläche, und mit Hülfe dieser paar Tropfen können sie in eine bedeutende Tiefe sehen. Ein Gefäss von einigem Werthe war aus den oberen Fenstern

*) Aus einem Briefe d. d. den 16. Jan. 1834.

unseres Hotels in den Bosporus gefallen, der an dieser Stelle zehn oder zwölf Fuss Tiefe hatte. Schon gaben wir das Ding verloren, als einer unserer Bedienten uns vorschlug, etwas Oel auf das Wasser zu giessen. Zu unserem Erstaunen wurde das Gefäss gleich sichtbar und wir gelangten wieder in seinen Besitz." (*Sketches of Turkey* in 1831 und 1832. Von einem Amerikaner. *New-York* und *London* 1833 und daraus im *Magazin für die Literatur des Auslandes.* Berlin 1833. No. 127. d. 23. Oct. S. 508.)

Diese naive Erzählung enthält einen neuen Beweis der Fortdauer einer schon vor Plinius geltenden und von demselben bereits erwähnten Volksmeinung, dass Oel die Meereswellen beruhige. Wie es scheint, so herrscht diese Meinung vorzugsweise am mittelländischen und den damit zusammenhängenden Meeren. Der amerikanische Reisende scheint jedoch von den Versuchen seines grossen Landsmanns Franklin über diese merkwürdige Eigenschaft des Oels keine Ahnung zu haben. Man vergleiche in dieser Beziehung des Unterzeichneten Zusammenstellung der Untersuchungen: *über die eigenthümlichen drehenden Bewegungen des Kamphers und anderer Körper auf verschiedenen Flüssigkeiten* (im Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1825. B. XIV. S. 285 — 326 und namentlich S. 291. 319 u. 321), womit die berührte Erscheinung in nahem Zusammenhange steht. Die Kampherdrehungen sind ganz neuerdings wieder von Matteucci zur Sprache gebracht worden in einem Aufsatze (*Ann. de Chim. et de Phys.* T. LIII. S. 216 — 218), der indess durchaus Nichts enthält, was nicht am angegebenen Orte ungleich vollständiger abgehandelt worden. (Vgl. auch Fechner's Repert. d. organ. Chemie B. II. S. 592.) Selbst die scheinbar neue Beobachtung Matteucci's, dass diese Bewegung im luftverdünnten Raume sich beschleunigt, ist von mir bereits wahrgenommen und a. a. O. S. 302 angedeutet worden. Die nächste Ursache dieser Bewegungen liegt am Tage, aber die Gesetze der Verbreitung der Flüssigkeiten über einander, worauf diese Erscheinung zurückgeführt werden muss, sind noch nicht mit gehöriger Klarheit entwickelt worden. Darauf näher einzugehen ist hier nicht der rechte Ort. Es genüge, wiederholt darauf aufmerksam zu machen, was für eine gewisse Classe von Lesern nie zu oft geschehen kann: wie enge nicht selten die Bezie-

kung gewöhnlicher Lebens-Erfahrungen zu den feinsten und scheinbar abstractesten wissenschaftlichen Untersuchungen ist. Es giebt wohl kaum eine einzige Thatsache in der Wissenschaft, die nicht zugleich auch von praktischer Bedeutung wäre; und verbirgt sich diese auch oft eine Zeit lang unseren Blicken, so vindicirt sich doch dieselbe wiederum dafür nicht selten ganz unerwartet ihre Rechte um so durchgreifender und erfolgreicher in kaum geahnetem Umfange. Schw.-Sdl.

5) *Neuer, dem Salicin analoger Grundstoff.*

In der Sitzung der *Société de Pharmacie* am 6. Nov. 1833 setzte Herr Lecanu die Gesellschaft in Kenntniss von einer Note der Herren Lorenzo und Moreno, spanischer Pharmaceuten, welche im *spartium monospermum* eine, dem Salicin analoge, krystallinische, vegetabilische Substanz entdeckt haben. Das von diesen Praktikern eingeschlagene Verfahren zur Ausscheidung dieses Stoffes, ist das nämliche, von welchem Braconnot zur Gewinnung des Salicins Gebrauch gemacht hat. (*Journ. de Chim. med.* Dec. 1833. S. 747.)

Schw.-Sdl.

6) *Stärkesyrup und Zuckersieden, Abdampfen u. dergl. durch erhitzte Luft.*

In der Sitzung der Pariser Akademie vom 27. Jan. 1834 legte Herr Dumas Proben von Stärkesyrup vor, der bald in den Handel kommen wird. Herr Dumas glaubt, er werde mit den Zuckersäften concurriren können; das Pfund wird mit 4 Sous zum Verkauf ausgestellt werden können. (*L'Institut* ann. II. No. 38. d. 1. Febr. 1834. S. 40.) Ohne Zweifel ist hier von dem nach der Methode von Payen und Persoz mittelst der sogenannten *Diastase* (oder *Mucine* nach de Saussure aus Kartoffelstärke bereiteten Syrup die Rede, worüber die Zusammenstellung im *N. Jahrb. d. Ch. u. Ph.* 1833. B. IX. S. 83—98 und S. 189—208 alle erforderlichen Nachweisungen ertheilt. Wir können nicht unterlassen die Praktiker auf die technische Wichtigkeit dieser Untersuchungen recht angelegentlich aufmerksam zu machen; eine Fortsetzung derselben von den oben genannten französischen Chemikern ist dem Institute

bereits am 21. Sept. zugleich überreicht worden (Gaz. [illegible] Clin. med. Dec. 1833. S. 780) und soll, mit Bezugnahme auf die oben berührte Zusammenstellung, in einem der nächsten Hefte unserer Zeitschrift mitgetheilt werden.

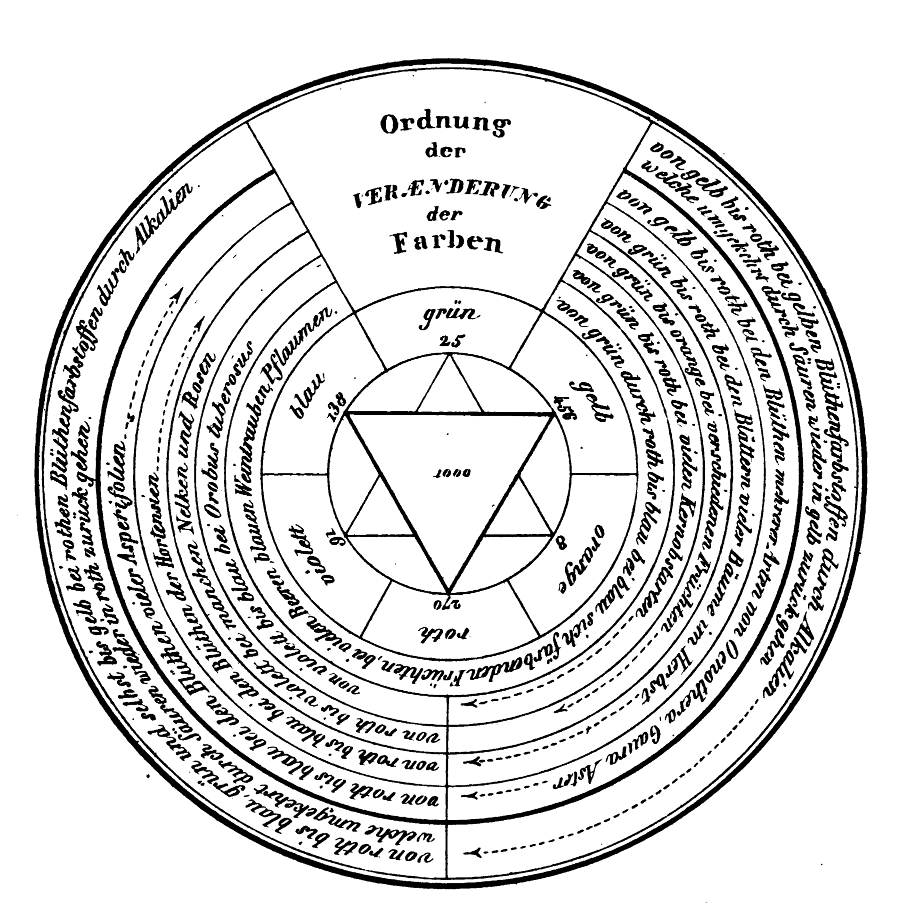
Eine andere, wie es scheint, höchst wichtige Verbesserung der Zuckersiederei, die auch bei Darstellung des Stärkesyrups im Grossen und überhaupt bei Verdampfung von grossen Massen, insonderheit durch zu hohe Temperatur leicht zersetzbarer Flüssigkeiten, vortheilhafte Anwendung verspricht, besteht in Erfindung eines neuen Abdampf-Apparats, dessen Beschreibung Herr Brame-Chevallier vor Kurzem der Pariser Akademie vorgelegt hat. Diesem Apparate liegt dasselbe wissenschaftliche Princip zu Grunde, dessen Anwendung zu dem bezeichneten Zweck unlängst von Saltzer, obwohl minder sinnreich und glücklich, versucht worden ist. (*Versuche zu einer neuen Verdunstung und deren Anwendung bei Salinen, Vitriol- und Alaunwerken und vielen anderen Fabriken* u. s. w. nebst einer Abhandlung *über die Trinkbarmachung des Meerwassers.* Von C. F. Saltzer. Mit 5 Steintaf. *Heilbronn a. N.* bei Class 1832. XVI. u. 100 S. in 8. Pr. 2 Thlr. 18 Gr.) Die Abdampfung wird nämlich in diesem Apparate durch erhitzte Luft bewerkstelligt. *L' Institut* No. 29. S. 242. *) giebt folgende vorläufige Nachricht davon:

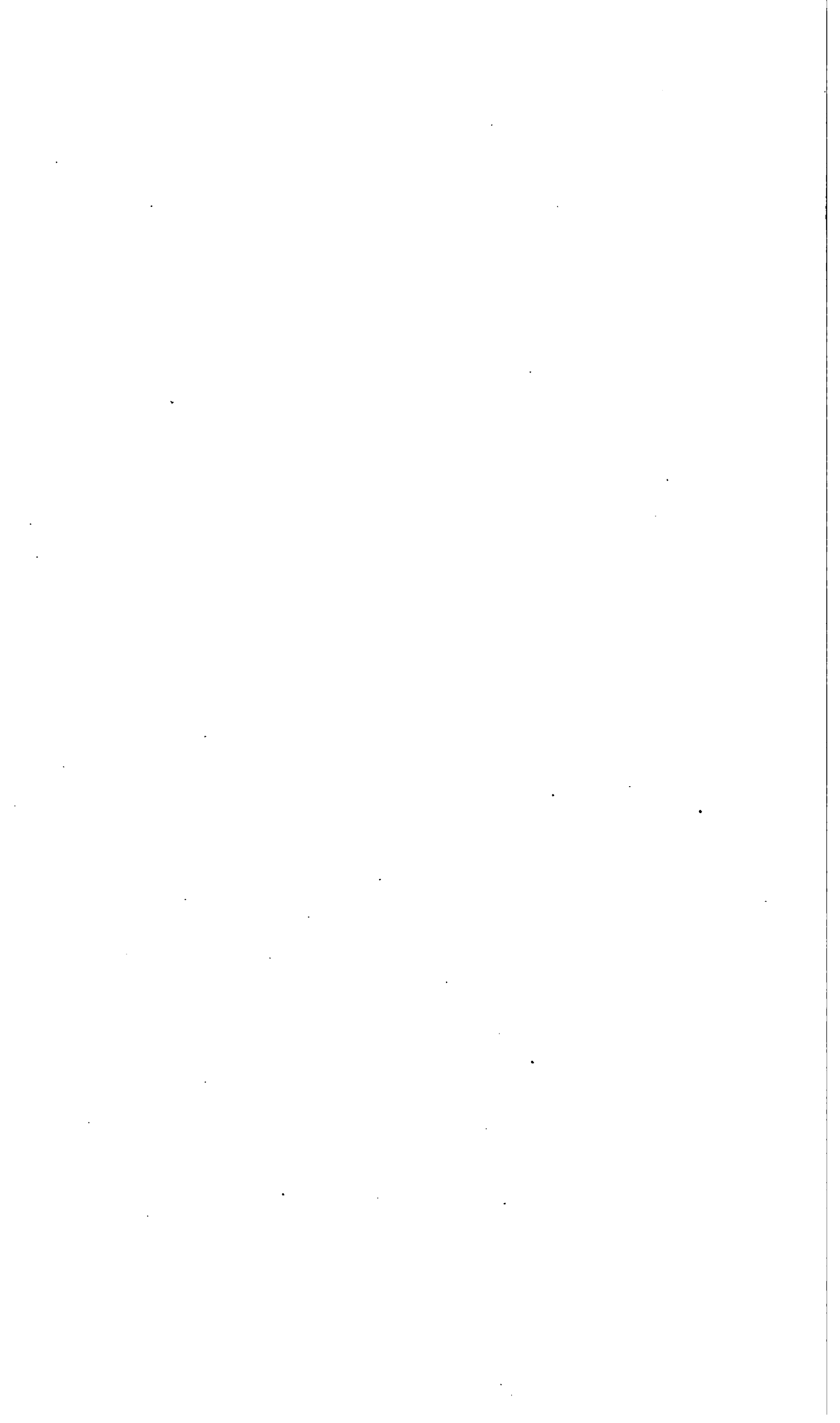
„In diesem Apparate wird zunächst durch Dampf eine Pumpe getrieben, welche Cylinder in Bewegung setzt, dadurch wird die Luft, welche in diesen Cylindern enthalten ist, in Behälter getrieben, wo sie durch Dampf bis zu einem zweckmässigen Grad erwärmt wird. Die heisse Luft tritt zwischen einen doppelten Boden, von denen der obere durchlöchert ist, in den Abdampfkessel und streicht sehr fein zertheilt durch die abzudampfende Flüssigkeit. Die Kraft, mit welcher die heisse Luft durch die Flüssigkeit dringt, bewirkt eine beständige Verschiebung der Theilchen dieser und veranlasst dadurch ein so beträchtliches Aufwallen, dass die Abdampfung selbst bei 45° R. mit einer erstaunlichen Schnelligkeit vor sich geht. Die Vortheile dieses Apparates sind nach seinem Erfinder folgende:

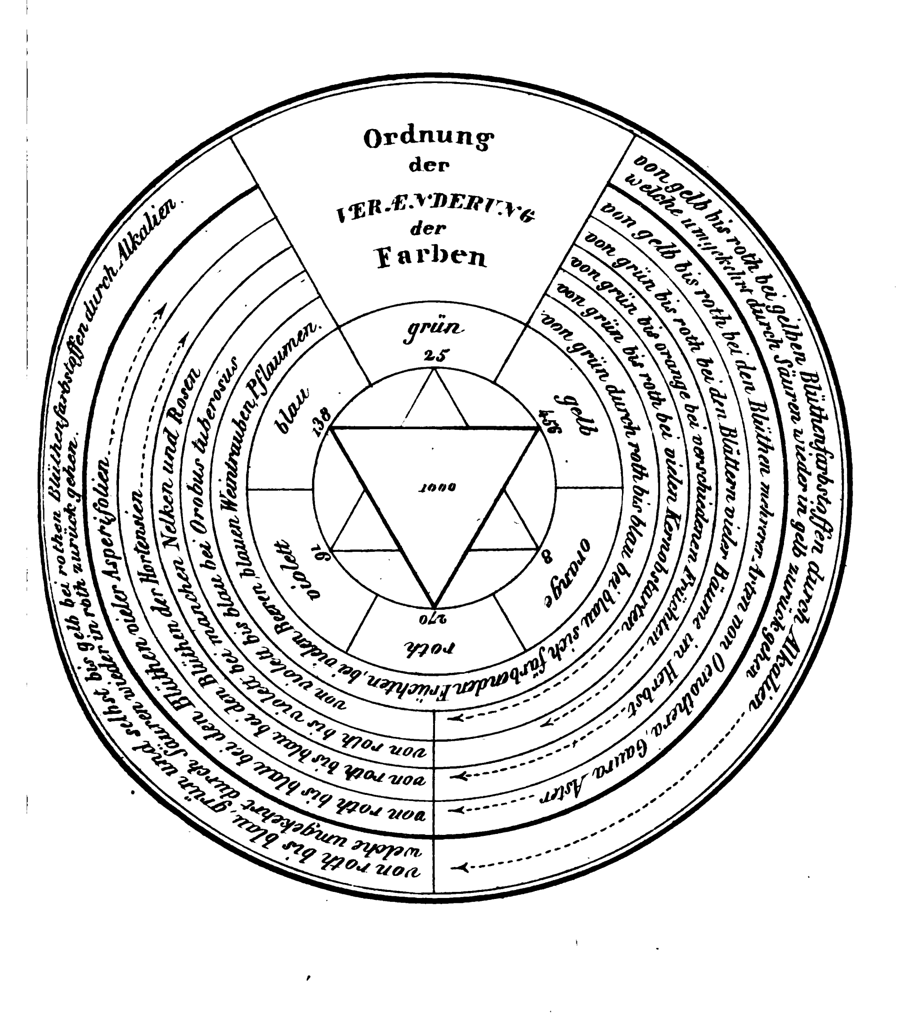
*) Dieses Blatt ist uns zufällig ausgeblieben; wir entlehnen die nachfolgenden Stellen daher aus Poggendorff's Annalen 1834. No. 6. Bd. XXXI. S. 95. 96.

1) die Stoffe erleiden keine Veränderung durch die Wärme, und bei Anwendung auf Zuckerraffinerie erhält man nur 6 bis 8 p. C. Melasse; 2) das Abdampfen geschieht schneller, kostet weniger Brennmaterial und Arbeitslohn; 3) die Producte sind von besserer Beschaffenheit; 4) der an sich schon einfache Apparat kann, ohne weitere Kosten für die Abdampfung, zu Trocken-Oefen und -Kammern angewendet werden." Auf eine zweifache Art könnte die erhitzte Luft hierbei zur Ersparung des Brennmaterials dienen, wenn sie, was bei Hochöfen bereits mit grossem Erfolg in Ausführung gebracht worden, zugleich theilweise in den Feuerraum eingeleitet und zur Luftspeisung desselben verwandt würde.

Schw.-Sdl.


Ordnung
der
VERÆNDERUNG
der
Farben
grün
25
gelb
456
orange
8
roth
270
violett
76
blau
138
1000
von gelb bis roth bei gelben Blüthenfarbstoffen durch Alkalien welche umgekehrt durch Säuren wieder in gelb zurückgehen
von gelb bis roth bei den Blüthen mehrerer Arten von Oenothera, Gaura, Aster
von grün bis roth bei den Blättern vieler Bäume im Herbst.
von grün bis orange bei verschiedenen Kernobstarten
von grün bis roth bei vielen Früchten
von grün durch roth bis blau bei blau sich färbenden Früchten, bei vielen Beeren blauen Weintrauben, Pflaumen.
von violett bis blau bei Orobus tuberosus
von roth bis blau bei manchen Blüthen der Nelken und Rosen
von roth bis blau bei den Blüthen der Hortensien
von roth bis blau bei vielen Asperifolien
von roth bis blau, grün und selbst bis gelb bei rothen Blüthenfarbstoffen durch Alkalien welche umgekehrt durch Säuren wieder in roth zurück gehen.




Ordnung
der
VERÆNDERUNG
der
Farben
grün
25
gelb
456
orange
8
roth
270
violett
16
blau
138
1000
von gelb bis roth bei gelben Blüthenfarbstoffen durch Alkalien
welche umgekehrt durch Säuren wieder in gelb zurück gehen
von gelb bis roth bei den Blüthen mehrer Arten von Oenothera, Gaura, Aster
von grün bis roth bei den Blättern vieler Bäume im Herbst.
von grün bis orange bei verschiedenen Früchten
von grün bis roth bei vielen Kernobstarten
von grün durch roth bis blau bei blau sich färbenden Früchten, bei vielen Beeren, blauen Weintrauben, Pflaumen.
von violett bis blau bei Orobus tuberosus
von roth bis violett bei manchen Nelken und Rosen
von roth bis blau bei den Blüthen der Hortensien
von roth bis blau bei den Blüthen vieler Asperifolien
von roth bis blau, grün und selbst bis gelb bei rothen Blüthenfarbstoffen durch Alkalien.
welche umgekehrt durch Säuren wieder in roth zurück gehen.

Zur analytischen Chemie, in mineralogischer und technischer Hinsicht.

I.

Vermischte chemische, mineralogische und krystallographische Bemerkungen,

vom

Professor Dr. Fr. von Kobell.

1) Ueber die Scheidung des Eisenoxyds vom Eisenoxydul durch kohlensauren Kalk.

Bei den Analysen der in der Natur vorkommenden Verbindungen des Eisenoxyds und Eisenoxyduls, welche ich nach der Methode des Herrn Professor Fuchs angestellt habe, galten mir zwei Beobachtungen, welche ich öfters wiederholte, als Belege, dass die Scheidung durch kohlensauren Kalk ein genaues Resultat gebe, und in vieler Hinsicht, sowohl der von Rose als der von Berzelius vorgeschlagenen Methode vorzuziehen sei. Diese Beobachtungen waren, einmal, dass durch kohlensauren Kalk das Eisenoxyd aus der salzsauren Auflösung vollkommen ausgefällt wird und dann, dass eine reine Oxydulauflösung, sogar bis zum Kochen damit erhitzt, keinen Präcipitat giebt und erst bei längerem Kochen ein geringer Niederschlag gebildet wird.

Ein synthetischer Versuch, wobei eine gewogene Menge von Eisenoxyd in einer Atmosphäre von kohlensaurem Gas aufgelöst, mit einer reinen Oxydulauflösung vermischt und wieder mit kohlensaurem Kalk geschieden wurde, überzeugte mich, dass bei gehörigem Verfahren die Menge des Oxydes während des Auswaschens nicht vermehrt und auch keine Verbindung beider Oxyde gefällt werde, und somit glaubte ich keinen

beachtenswerthen Umstand vernachlässigt zu haben, welcher meine Arbeit hätte trüglich machen können.

Berzelius *) sieht jedoch diese Methode als unzuverlässig an, weil meine Analysen des Magneteisenerzes bei zwei Wiederholungen um 1½ p. C. in der Bestimmung des Eisenoxyds von einander abweichen. Er schreibt den Unterschied zwischen seinen und meinen Resultaten dem Umstande zu, dass bei meinen Analysen bei der Auflösung und Fällung eine höhere Oxydation des Eisenoxyduls nicht gehörig verhindert worden sei.

Dagegen muss ich erinnern, dass die Auflösung beim Ausschlusse der atmosphärischen Luft geschah, indem das Pulver des Minerals zugleich mit kohlensaurem Kalk in der Wärme augelöst und dann sogleich die Präcipitation vorgenommen wurde.

Was aber den Unterschied von 1½ p. C. in den Resultaten der drei Analysen betrifft, so schrieb ich ihn theils einer geringen Verschiedenheit der drei Krystall-Individuen zu, welche ich untersuchte, theils dem Umstande, dass bei der einen mit isländischem Kalkspath, bei der andern mit Arragonit, bei der dritten aber mit chemisch präparirtem kohlensaurem Kalk präcipitirt wurde, theils dem möglichen Fehler der Beobachtung selbst.

Gegen die Aeusserung von Berzelius: ich hätte mich durch die gleiche Krystallisation des Magneteisenerzes, mit dem (als $\dot{Zn}\dddot{Fe} + \dot{Mn}\dddot{Fe}$ angenommenen) Franklinit erinnern lassen sollen, dass das Magneteisenerz auch eine analoge Zusammensetzung habe, — erlaube ich mir zu bemerken: dass mir diese Gleichheit der Krystallisation allerdings bekannt war, dass mir aber auch bekannt war, dass der ebenfalls isomorphe Spinell nach Berzelius's eigener Angabe damals noch als $\dot{Mg}\,\dddot{Al}^2$, dass der Gahnit als $\left.\begin{matrix}\dot{Zn}\\ \dot{Fe}\end{matrix}\right\}\dddot{Al}^2$

galt, und dass der Hausmannit, ohngeachtet seiner dem oxydum ferroso-ferricum analogen Mischung $\dot{Mn} + \dddot{Mn}$ nicht zum tesseralen, sondern zum quadratischen System gehört.

Dass ganz verschieden zusammengesetzte Mineralien des tesseralen Systems gleiche Form, selbst Spaltungsform besitzen, ist eine längst bekannte Sache; ich habe aber auch

*) Jahresbericht XII. S. 180.

nachgewiesen *), dass selbst in anderen Krystallsystemen der geltende Satz: dass analog zusammengesetzte vicarirende Mischungen gleiche Form haben — nicht zu dem Schlusse berechtige: dass desshalb auch gleich krystallisirte Mineralien analoge Zusammensetzung haben.

Von dieser Seite konnte ich also keinen Grund hernehmen, die Abweichung der von mir gefundenen Resultate von den von **Berzelius** angegebenen auf die Unsicherheit der Scheidungsmethode zu schreiben, und da diese Resultate die Formel $\dot{Fe}^3 \ddot{\overline{Fe}}^4$ gaben, so sprach ich die Vermuthung aus: dass die Zusammensetzung wesentlich sein könne, ohne im Geringsten damit bezweifeln zu wollen, dass nicht auch ein $\dot{Fe} + \overline{Fe}$ existire, wie es **Berzelius** gefunden hat.

Um jedoch der Ansicht von **Berzelius** die gebührende Aufmerksamkeit zu schenken, so habe ich mir Mühe gegeben, durch Wiederholung der früheren und durch einige neue Ver-

*) S. Schw.-Sdl. Jahrb. 1832. H. 7. S. 410 u. f. **Glocker** (mineralogisches Jahresheft für 1831 u. 1832) scheint diesen Aufsatz missverstanden zu haben. Dass ich den Ausdruck isomorph hier lediglich in Ansehung einer gleichen Krystallisation (wofür man doch nicht heteromorph sagen kann) gebrauchte und das *Vicariren* nicht mit in Beziehung bringen wollte, ist wohl deutlich genug ausgesprochen. Wenn man aber bisher unter gleicher Krystallisation, wie **Glocker** zu glauben scheint, nur diejenigen Formen verstanden hätte, welche absolut identisch sind, so würde man schwerlich etwas von *Krystallreihen* wissen, und wenn er es nicht geeignet findet, ein abgeleitetes quadratisches Oktaëder des Anatases mit dem primitiven des Apophyllits zu vergleichen, so möchte man wohl fragen, warum denn gerade das Oktaëder von 121° beim Apophyllit das primitive sein muss? — Dass man zur Wahl der Grundgestalt oder Stammform einer Krystallreihe vorzüglich Spaltungsformen berücksichtige, damit bin ich vollkommen einverstanden; doch kann es nur geschehen, wenn diese geschlossene, bestimmbare Gestalten sind. Im entgegengesetzten Falle würde man bei Vergleichungen, wie ich sie anstellte, eine Menge von Mineralien für gleich krystallisirt nehmen müssen, die es nicht sind. Uebrigens ist es sehr wahrscheinlich und wird durch die von **G. Rose** gegebene Zusammenstellung der sogenannten isomorphen d. h. *vicariirenden* Mischungen fast erwiesen, *dass Verbindungen, welche verschiedene Spaltungsformen zeigen, nicht vicariiren, auch wenn sie sonst gleich krystallisirt sind;* wiewohl auch dieser Satz nicht umgekehrt gilt, dass Verbindungen von gleicher Krystallisation und Spaltungsform vicariiren müssen.

suche aufzufinden, welche Umstände bei der Scheidung mit kohlensaurem Kalk auf die Zuverlässigkeit der Resultate von Einfluss sein können.

Zunächst war zu bestimmen: ob eine Eisenoxydul-Auflösung beim Kochen mit concentrirter Salzsäure höher oxydirt werde; dann: ob sich eine Oxydulauflösung so schnell an der Luft oxydire, dass während des Auswaschens das Präcipitat vom Eisenoxyd dadurch merklich vergrössert werden könne; und endlich: was geschehe, wenn eine Oxydulauflösung mit kohlensaurem Kalk und zugleich ausgefälltem Eisenoxyd noch weiter fortgekocht wird.

Die hierüber angestellten Versuche waren folgende:

1) Es wurden 60 Gr. eines wenig gelblich gefärbten Spatheisensteins in heisser Salzsäure aufgelöst und das wenige Eisenoxyd mit kohlensaurem Kalk ausgefällt. Dabei wurde die Flüssigkeit abgekühlt, indem der Kolben während des Sättigens mit kohlensaurem Kalk in kaltes Wasser gestellt wurde. Nach geschehener Sättigung wurde die Flüssigkeit vom Bodensatz abgegossen und in einen Kolben gebracht, welcher kochende Salzsäure enthielt. Hier wurde nun sogleich kohlensaurer Kalk und zwar so lange eingetragen, bis das unterbrochene Kochen wieder statt fand und dann wurde dieses eine Viertelstunde lang fortgesetzt; denn länger braucht man diess wohl nie, um geschlämmtes Magneteisenerz oder Titaneisenerz in Salzsäure aufzulösen. Nun wurde die Säure abermals mit kohlensaurem Kalk gesättigt und dabei die Flüssigkeit wie oben abgekühlt. Der Kalk hatte seine Farbe nicht merklich verändert und als er hierauf möglichst schnell in einem bedeckten Gefässe mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann in Salzsäure aufgelöst und die Auflösung mit Aetzammoniak versetzt wurde: so zeigte sich eine so geringe Menge von Flocken von Eisenoxyd, dass man den daher rührenden Fehler wohl vernachlässigen kann. Uebrigens hat jede der bisherigen Bestimmungsmethoden auf nassem Wege diesen kleinen Fehler gemein, die von Berzelius angewandte Bestimmung durch Oxydation ausgenommen, welche aber kaum anderswo, als beim Magneteisenerz, oder bei sehr einfachen Verbindungen anwendbar ist, und auch da die grösste Genauigkeit im Arbeiten erfordert.

2) Eine reine concentrirte Oxydulauflösung, deren freie Säure

mit kohlensaurem Kalke neutralisirt worden war, wurde in zwei Cylindergläser gleich vertheilt und in dem einen mit luftfreiem kaltem, in dem andern aber mit kochend heissem Wasser verdünnt. Hier zeigte sich ein Unterschied im Verhalten, indem die heisse Flüssigkeit sich bald gelblich färbte, trübte und etwas Oxyd fallen liess, während die kalte nur auf der Oberfläche ein röthliches Häutchen erhielt. In luftdicht verschlossenen Gefässen war der Unterschied weniger merklich und während fünf Stunden nur ein Opalisiren der Flüssigkeit wahrzunehmen; nach 24 Stunden hatte aber die mit heissem Wasser verdünnte Auflösung etwas mehr Oxyd abgesetzt, als die mit kaltem Wasser verdünnte.

3) Eine Auflösung von Eisenoxyd und Oxydul, ungefähr zu gleichen Theilen, wurde mit kohlensaurem Kalk in Ueberschusse versetzt und, als das Oxyd ausgefällt war, noch eine Zeitlang gekocht. Die Flüssigkeit trübte sich sehr bald und der Präcipitat nahm anfangs eine grauliche, später eine schwarze Farbe an. Als er sich nicht mehr zu verändern schien, wurde Alles in ein Cylinderglas gegossen, das Präcipitat ausgewaschen und dann allmählig verdünnte Salzsäure zugesetzt, bis der kohlensaure Kalk aufgelöst war. Es blieb ein schwarzes Pulver zurück, welches stark vom Magnete gezogen wurde, schon ohne vorher getrocknet worden zu sein. Nach dem Trocknen zeigte es vollkommen schwarze Farbe. Durch Glühen wurde es bräunlich, manchmal auch bräunlichroth gefärbt; doch war es nach dem Glühen ebenso magnetisch, wie vorher. Dieses Präcipitat ist daher eine Verbindung von Eisenoxyd und Eisenoxydul ähnlich derjenigen, welche man nach Liebig und Wöhler durch Fällen einer Magneteisenerzauflösung mit Aetzammoniak erhält.

Ich habe diesen Versuch mehrmals wiederholt, doch nicht immer ganz dieselben Resultate erhalten. Es bildete sich nämlich zuweilen nur eine sehr geringe Menge des magnetischen Präcipitats, während er unter scheinbar gleichen Umständen ziemlich häufig erhalten wurde. Ohne Zweifel ist der Zustand, in welchem das Oxyd anfangs niederfällt, hier von Einfluss, und dass dieser nicht immer derselbe ist, beweist schon die äussere Erscheinung, indem man zuweilen flockiges, zuweilen pulverförmiges Präcipitat erhält, welches auch in der Farbe

etwas verschieden ist. Immer erhielt ich aber die Verbindung, wenn einer mit kohlensaurem Kalke zum Kochen erhitzten Oxydulauflösung allmälig Oxydauflösung zugesetzt und das Präcipitat nun einige Zeit gekocht wurde. Auf diese Weise gelang es auch, alles Oxydul der Auflösung auszufällen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man bei der Scheidung des Eisenoxyds vom Eisenoxydul mit kohlensaurem Kalk am sichersten verfährt, wenn die Präcipitation ohne Einwirkung der Wärme vorgenommen, und der Niederschlag mit ausgekochtem, in verschlossenen Gefässen erkaltetem Wasser ausgewaschen wird. Da ich bei meinen frühern Analysen, aus Furcht vor der höhern Oxydation des Oxyduls, das Auswaschen dadurch zu beschleunigen strebte, dass ich ausgekochtes heisses Wasser anwendete: so mochte es wohl geschehen sein, dass sich (zufolge des Versuches 2. u. 3.) die Menge des gefällten Eisenoxyds um etwas vergrösserte, obwohl, wie gesagt, die Bildung von Oxydoxydul erst beim Kochen der Flüssigkeit eintritt und ich ein solches stets sorgfältig vermieden habe.

Um mich daher zu überzeugen, in wieferne meine frühern Analysen einer Correction bedürfen, unternahm ich zwei neue Analysen von Magneteisenerz von Schwarzenstein, wobei ich alle mir mögliche Sorgfalt anwendete. Hierbei wurde die Auflösung, während des Sättigens mit chemisch präparirtem kohlensaurem Kalk, durch allmäliges Verdünnen mit kaltem ausgekochtem Wasser abgekühlt und das Oxyd ohne alle Beihülfe der Wärme gefällt. Es geschieht dieses fast eben so schnell, wie wenn man Wärme einwirken lässt, nur muss man die Flüssigkeit öfters mit dem etwas im Ueberschusse zugesetzten kohlensauren Kalk umschütteln.

Das Auswaschen geschah ebenfalls mit kaltem ausgekochten Wasser, und zwar in einer mit eingeschliffenem Glasstöpsel wohl verschliessbaren Flasche. Die klare Flüssigkeit wurde jedesmal mit einem Heber abgenommen und das Präcipitat von 25 Gr. war in Zeit von 2½ Stunden vollkommen ausgewaschen, während welcher Zeit die Oxydulauflösung kaum eine merkliche Trübung zeigte. Es wurde im Mittel 75 p. C. Eisenoxyd *) erhalten, wie es auch die frühern Versuche gegeben haben.

*) Es versteht sich von selbst, dass es sorgfältig auf Kieselerde, Thonerde und Kalkerde geprüft wurde.

Dass also das Magneteisenerz von Schwarzenstein nach der Formel $\dot{F}e^3 \ddot{F}e^4$ zusammengesetzt sei, dürfte wohl keinem Zweifel mehr unterliegen; von genauen Analysen mehrerer Varietäten muss aber die Beantwortung der Frage abhängen: ob diese Uebereinstimmung mit der chemischen Proportionslehre eine wesentliche ist, oder ob der Ueberschuss von Eisenoxyd in dieser Varietät nur als Einmengung betrachtet werden darf.

In jedem Falle dürfte es nicht zwecklos sein, auf solche Uebereinstimmungen, wo sie sich ungezwungen ergeben, aufmerksam zu machen.

*2) Ueber das Titaneisen aus dem Spessart *).*

Dieses Erz, welches zuerst von dem Fürsten Dimitri von Gallitzin unweit Aschaffenburg aufgefunden wurde, ist von Klaproth analysirt worden, welcher auch eine Beschreibung seiner physischen Eigenschaften gegeben hat **).

Klaproth bestimmte das Eisen als Oxydul und nahm den Verlust für Titansäure.

So erhielt er in 100 Theilen:

Titansäure	22
Eisenoxydul	78
	100

Das von mir analysirte Mineral ist nach allen Kennzeichen dasselbe, welches Klaproth analysirte. Die meistens plattenförmigen Stücke zeigen einen versteckten Blätterdurchgang in *einer* Richtung, gewöhnlich nach den breiten Flächen der Platten; ihre Farbe ist eisenschwarz, das Pulver schwarz; die Härte ungefähr wie Orthoklas. Das spezifische Gewicht fand ich bei 16° R. = 4, 78. Die Stücke wirken auf die Magnetnadel und zeigen Polarität, doch nicht immer in gleichem Grade. Das Pulver wird nicht von Magnet gezogen.

Bei der Analyse wurde verfahren, wie bei der frühern des Titaneisens von Egersund ***) und des Kibdelophans ****). Das Resultat war:

*) Aus den *bayerischen Annalen* No. 110 u. 113 im Auszug.

**) Beiträge. Bd. II. S. 232.

***) N. Jahrb. 1832. IV. 59.

****) N. Jahrb. Ebend. 245.

		Sauerstoffgehalt:
Titansäure	14,16	- 5,62
Eisenoxyd	75,00	- 22,99
Eisenoxydul	10,04	- 2,28
Manganoxydul	0,80	- 0,17
	100,00	

Dieses Resultat differirt merklich von dem von Klaproth erhaltenen; doch ist die Differenz nur scheinbar und beruht auf der von Klaproth unrichtig angenommenen Oxydationsstufe des Eisens. Berechnet man das von Klaproth angegebene Oxydul als Oxyd, so beträgt die Menge desselben 86,9 und berechnet man das von mir gefundene Eisen als Oxyd, so ist die Menge 86,2. Da Klaproth ebenso, wie ich, die Titansäure aus dem Verlust bei der Analyse bestimmte, so verringert sich nach der gemachten Correction natürlich auch ihr Gehalt auf den von mir angegebenen.

Was die Aufstellung einer chemischen Formel für diese Mischung betrifft, so ist man damit in derselben Verlegenheit, wie bei den von Mosander analysirten Arten. Es lässt sich vielleicht $\dot{Fe}\,\ddot{Ti} + 3\,\overline{Fe}$ schreiben*).

Das Titaneisen von Aschaffenburg nähert sich in seiner Zusammensetzung am meisten den von Cordier**) analysirten Arten von Niedermennich, vom Puy, von Teneriffa, vom Vesuv, vom Aetna u. s. w., auch dem körnigen von Klaproth analysirten Titaneisen vom Ufer der Ostsee. Diese Arten, welche Breithaupt unter seiner Species *trappisches Eisenerz* begreift, gehören aber zum tesseralen Krystallsysteme, zeigen keine Spaltbarkeit und zeichnen sich durch starken Magnetismus aus. Das Titaneisen von Aschaffenburg hat man zwar noch nicht mit äusseren Krystallflächen gefunden; doch lässt sich die Spaltung nur in *einer* Richtung, wenn gleich nicht sehr deutlich, wahrnehmen und schon daraus schliessen, dass die Krystallisation nicht tesseral sein kann. Es hat in dieser Hinsicht mehr Aehnlichkeit mit dem Menakan, Ilmenit und Kibdelophan, von welchen es sich aber durch einen weit geringern Gehalt an Titansäure unterscheidet.

*) Dabei ist etwas Eisenoxyd und Titansäure als eingemengt zu betrachten. Für letzteres spricht das Vorkommen des Minerals mit Rutil.

**) Cordier hat das Eisen als Oxyd bestimmt. (*Journal des Mines* XXI. p. 249—260.)

Aus diesen Gründen dürfte es als eine eigenthümliche Species zu betrachten sein; doch lässt sich erst mit Sicherheit darüber entscheiden, wenn die Krystallisation und das Verhältniss des Wechselns von fTi^3 und F in ähnlichen Verbindungen ausgemittelt sein wird.

3) *Ueber den körnigen Porcellanspath von Passau*).*

Der Porcellanspath, welcher im Passauischen das ursprüngliche Material für die dort vorkommende Porcellanerde ist, wurde bis jetzt nur in Krystallen, in körnigem Orthoklas eingewachsen, gefunden. Diese Krystalle, welche mit Beibehaltung der Form nicht selten zur Porcellanerde verwittert sind, bestehen im frischen Zustande, nach der Analyse des Herrn Professor **Fuchs****) aus:

Kieselerde	49,30	
Thonerde	27,90	
Kalkerde	14,42	
Natrum mit einer Spur von Kali	5,46	$NSi^3 + 3CSi^2 + 9ASi$
Wasser	0,90	
	97,98	

Es finden sich daselbst aber auch derbe körnige Massen, von welchen ich mich überzeugte, dass sie Porcellanspath sind. Nach einer damit angestellten Analyse ergab sich:

Kieselerde	50,29
Thonerde	27,39
Kalkerde	13,53
Natrum	5,92
Kali	0,17
	97,30

Was den Verlust betrifft, welcher nahe an 3 p. C. beträgt, so konnte ich die Ursache desselben nicht ausmitteln. Ich stellte mehrere Versuche an, um eine flüchtige Säure, namentlich Flusssäure aufzufinden, doch vergebens. Herr Prof. **Fuchs** giebt einen ähnlichen Verlust bei der Analyse an; er ist der Meinung, dass derselbe von Wasser herrühre, welches das Mineral vielleicht erst beim Schmelzen vollständig verliere,

*) Im Auszug aus den *bayerischen Annalen*.

**) Denkschriften der Münchner Akademie der Wissenschaften. Bd. VII. p. 65 ff.

und bemerkt, dass dieses wahrscheinlich das vor dem Löthrohre bemerkbare Aufwallen verursache. Wiewohl wir Hydrate kennen, welche das Wasser beim Glühen sehr hartnäckig zurückhalten, so ist doch unter den vielen bekannten Hydrosilicaten keines, welches nicht in starker Glühhitze seinen Gehalt an Wasser abgäbe. Jedoch erhielt Professor Fuchs dadurch nur 0,9 p. C. und das von mir geglühte reine Pulver verlor nur 0,8 p. C. Es scheint daher die Ursache in etwas Anderem, als im Wassergehalte zu liegen und ist wahrscheinlich dieselbe, welche das Sprudeln des Skapoliths, Vesuvians und ähnlicher wasserfreier Mineralien beim Schmelzen bedingt, wenn man nicht annehmen will, dass dieses bloss eine Folge der Umlagerung der Krystallatome sei.

Unter den bekannten Mineralien steht der Porcellanspath dem Skapolith oder Wernerit am nächsten. Die Blätterdurchgänge, welche er zeigt und welche sich rechtwinklich schneiden, scheinen von gleicher Art zu sein, und die äusseren Flächen der prismatischen Krystalle stehen in ihrer Neigung zu einander dem rechten Winkel ebenfalls so nahe, dass die von Professor Fuchs bemerkte Abweichung (92° annähernd) leicht in der Unebenheit der Flächen begründet sein mag. Das Verhalten vor dem Löthrohre, das eigenthümliche Aufwallen und Sprudeln ist bei beiden dasselbe, ebenso das Verhalten zu den Säuren. Auch die Eigenschaft, in der Wärme zu phosphoresciren, besitzt der Wernerit (ich prüfte eine frische Varietät von Arendal) in demselben Grade, wie der Porcellanspath. Indessen ist die chemische Zusammensetzung des Wernerits nach der Annahme von Hartwall $= \left.\begin{matrix}C\\N\end{matrix}\right\} Si^2 + 2\ ASi$ und es kann diese Formel, ohne dass eine merkliche Einmengung von Thonsilicat angenommen wird, nicht gut auf den Porcellanspath übergetragen werden.

Und so dürfte der Porcellanspath für jetzt wenigstens als eine eigenthümliche Species anzusehen sein, bis uns künftige Analysen reiner Abänderungen von Wernerit vielleicht über die Identität beider belehren.

4) *Unterscheidung von schwefelsaurem Strontian und schwefelsaurem Baryt.*

Um schwefelsauren Baryt und Cölestin vor dem Löthrohre

zu unterscheiden, hat ein geübter Bläser nur auf die Färbung der Flamme zu achten, welche von ersterem blassgrünlich, von letzterem purpurroth ist. Für diejenigen, welchen diese Reaction nicht deutlich genug scheint, mag folgendes Verfahren zur Unterscheidung der beiden Mineralien dienen. Man glüht oder schmilzt etwas lange Splitter der Probe einige Zeit in der Pincette oder auf der Kohle im Reductionsfeuer. Dann lässt man einen Tropfen Salzsäure auf die Probe fallen, und hält sie so befeuchtet an den blauen Saum der Lichtflamme, ohne darauf zu blasen. Ist die Probe schwefelsaurer Strontian, so wird die Flamme sehr deutlich purpurroth gefärbt; ist sie Baryt, so entsteht keine Färbung. Es versteht sich von selbst, dass man auf diese Weise kohlensauren Strontian und Witherit ohne vorheriges Glühen augenblicklich unterscheiden kann. — Kalkverbindungen geben eine dem Strontian ähnliche, doch bei weitem weniger ausgezeichnete Färbung. —

5) *Gadolinit.*

Die Erscheinung mancher Verbindungen, bis zu einem gewissen Grade erhitzt, ein eigenthümliches Erglühen oder Verglimmen zu zeigen, hat die Aufmerksamkeit der Chemiker um so mehr erregt, als mit diesem Verglimmen gewöhnlich eine Veränderung des chemischen Verhaltens eintritt. So verlieren z. B. dadurch die Zirkonerde, das Chromoxydul, die Titansäure etc. ihre Empfänglichkeit für die Einwirkung der Säuren. Professor Fuchs hat über dieses Phänomen die Ansicht aufgestellt, dass es wahrscheinlich eine Folge des Ueberganges einer Substanz aus dem Zustande der Gestaltlosigkeit (Amorphismus) in den der Gestaltung (Krystallisation) sei *). Derselbe hat die interessante Bemerkung beigefügt, dass bei der Auflösung, sowie bei jeder chemischen Synthesis das Uebertreten aus dem Zustande der Gestaltung in den der Gestaltlosigkeit vermittelnd eintreten müsse, indem die Krystallisation wie eine repulsive Kraft der chemischen Verbindung der Körper entgegenwirke und daher aufgehoben werden müsse, wo diese sich zeigen soll.

Der Gadolinit zeigt die eigenthümliche Erscheinung des

*) Vgl. N. Jahrb. Bd. VII. S. 418—424.

Verglimmens in einem vorzüglichen Grade und wird nach dem Verglimmen nicht mehr, wie vorher, von Säuren leicht und zur Gallerte aufgelöst, sondern nur langsam zersetzt. Es schien mir daher von Interesse, das specifische Gewicht desselben nach dem Glühen zu bestimmen. Da ihn Professor Fuchs nämlich für amorph hält, so war, im Falle einer eintretenden Krystallisation, eine Erhöhung des spezifischen Gewichtes wahrscheinlich, wiewohl wir auch Substanzen, wie z. B. das Wasser, kennen, welche im krystallisirten Zustande leichter sind, als im amorphen. — Die Differenz war jedoch nicht sehr auffallend.

Von dem ungeglühten Mineral (Varietät von Finbo, welche sehr deutlich verglimmte) wurden 42,07 Gran gewogen. Die Wägung geschah in einem Gläschen mit eingeschliffenem Stöpsel. Es wurde luftfreies Wasser angewendet und die an den Stücken anhängenden Luftblasen durch Auspumpen unter der Luftpumpe entfernt. Die Wägung wurde jedesmal, nachdem die Probe 12 Stunden lang im Wasser gelegen hatte, wiederholt. Drei Versuche gaben im Mittel bei 14°R. = 4,25

In der Weissglühhitze ausgeglüht hatten diese Stücke nur 0,09 an Gewicht verloren. Sie waren glanzlos und undurchsichtig geworden, zerklüftet, und theils von graulichweisser, theils licht grünlichgrauer Farbe. Es wurden 40 Gran als Pulver gewogen. Das specifische Gewicht war bei 14°R. = 4,31.

Das Verhalten der Yttererde in sauern Auflösungen zum kohlensauren Kalk entspricht ihrer muthmasslichen Zusammensetzung. Sie wird nämlich dadurch nicht gefällt und nur, wenn sie sehr eisenhaltig ist, scheint mit dem Eisenoxyd ein Theil davon niederzufallen. Dieses Verhalten dürfte für meine Vermuthung über die analoge Zusammensetzung der Beryllerde sprechen, welche ebenfalls, wenn sie rein ist, durch kohlensauern Kalk nicht gefällt wird*).

6) *Ueber Naumanns Bezeichnung der verticalen Prismen im diklinoëdrischen System.*

Um die Gleichartigkeit von Krystallflächen zu erweisen, hat man zweierlei Verhältnisse zu beachten, nämlich ihre ma-

*) Vgl. N. Jahrb. Bd. IV. S. 191—192.

thematische und ihre physikalische Bedeutung. — Würde die Natur in den Krystallen immer Individuen darstellen, so liesse sich die Gleichartigkeit von Flächen in den meisten Fällen ohne Rücksicht ihrer physikalischen Bedeutung erweisen. Dieses ist aber nicht der Fall. Es kommen z. B. keine oder nur in höchst seltenen Fällen Hexaëder vor, wie wir sie mathematisch construiren und im tesseralen System beschreiben; wir können daher an einem Krystalle, welcher aus sechs sich rechtwinklich schneidenden Flächen besteht, durch Abmessung der Kantenlängen nicht bestimmen, wie dieses nach der Theorie leicht wäre, ob wir es mit einem Hexaëder, oder mit einem quadratischen Prisma ($\infty P . oP$) oder mit einem rectangulären ($\infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . oP$) zu thun haben. Denn da die Individuen das Bestreben haben, sich beim Krystallisiren aneinander zu schliessen, und da dieses Anschliessen nur in seltenen Fällen symmetrisch nach allen Richtungen geschehen kann: so erscheinen uns sehr häufig die Hexaëder als quadratische oder rectanguläre Prismen und umgekehrt die Prismen als Hexaëder, oder ein quadratisches Prisma als ein rectanguläres u. s. w. Nur in den Fällen, in welchen sich eine Gestalt durch die Neigungswinkel allein, von ihrer absoluten Grösse abgesehen, bestimmen lässt, ist es möglich, ohne andere Rücksicht die wahre Form des Individuums zu erkennen.

Wo wir also mit der mathematischen Bestimmung nicht ausreichen, da müssen wir zur physikalischen unsere Zuflucht nehmen. Da nämlich ganz allgemein das Gesetz gilt: *dass Krystallflächen, welche sich an einem und demselben Individuum*) physikalisch nicht gleichartig verhalten, auch krystallographisch nicht gleichartig sind:* so werden wir in den oben angeführten Fällen sehr oft über die Form entscheiden können und z. B. durch den Glanz, die Härte, die Spaltbarkeit, durch Streifung, Dichroismus u. s. w. uns von den dreierlei Arten der Flächen des rectangulären, von den zweierlei Arten der des quadratischen Prismas und von der Gleichartigkeit der Hexaëderflächen überzeugen, und somit die Gestalt selbst, ohne Beihülfe einer geeigneten Combination, bestimmen können.

*) In der gewöhnlichen Bedeutung, denn eigentliche Individuen sind wohl nur ideal.

Es ist nun ein grosser Vorzug einer Krystallbezeichnung, wenn sie ausser dem mathematischen Bilde von der Lage der Flächen, auch in einer gewissen Art das Bild ihrer physikalischen Bedeutung giebt und in dieser Hinsicht zeichnen sich die Methoden von Mohs und Naumann vor andern aus.

Ich will aber hier auf einige Fälle aufmerksam machen, wo diese Bezeichnung gegen die Anforderung, die physikalische Bedeutung zu berücksichtigen, anzustossen scheint.

Naumann bezeichnet im rhombischen System ganz zweckmässig die verticalen rhombischen Prismen durch ∞P und $\infty P n$. Diese Bezeichnung unmittelbar auf das diklinoëdrische System übergetragen, entspricht nicht mehr der zu beobachtenden physikalischen Beschaffenheit des Prismas ∞P, wenn man den von Naumann bestimmten Charakter von P in beiden Systemen berücksichtigt. Nach seiner Annahme ist nämlich die Grundgestalt des diklinoëdrischen Systems; die diklinoëdrische Pyramide, aus *viererlei* Flächen zusammengesetzt, und erhält also das Zeichen ${}'_{,}P{}'_{,}$. Entwickelt man nun die Hauptreihe des Systems, so erhält man für das positive Gränzglied das Zeichen $\infty {}'_{,}P{}'_{,}$, welches mit ∞P, wie Naumann schreibt, nicht gleichbedeutend sein kann. Das Zeichen $\infty {}'_{,}P{}'_{,}$ giebt zwar mathematisch ein rhombisches, physikalisch aber ein rhomboidisches Prisma, wenn dieser Ausdruck erlaubt ist; denn es sind nur immer zwei gegenüberliegende Flächen von gleicher Art und überdiess jede einzelne Fläche als aus $'P$ und $,P$ oder P' und $P,$ zusammengesetzt zu betrachten. Im monoklinoëdrischen System bemerkt Naumann, dass, da von jeder Pyramide die positive oder negative Hälfte für sich auftreten könne, auch dass Prisma ∞P als $+ \infty P$ oder $- \infty P$ zwar immer auf dieselbe Weise, aber doch mit Flächen von verschiedener Bedeutung erscheine.

Wenn man aber auch diese Ansicht für die Ableitung von ∞P im diklinoëdrischen System zu Grunde legt, so ist klar, dass man dennoch immer Prismen mit ungleichartigen Seitenflächen erhalten wird, indem sie entweder $\infty 'P'$ oder $\infty ,P,$ sind.

Es ist aber nicht wahrscheinlich, dass eine solche Verschiedenartigkeit der Flächen in den verticalen rhombischen Prismen des diklinoëdrischen Systems existirt.

7) Nikelglanz.

G. Rose *) führt unter den Mineralien des tesseralen Systems, welche zu der parallelflächigen hemiëdrischen Abtheilung gehören, auch den Nikelglanz an und bemerkt, dass man zwar die Flächen des Pyritoëders oder Pentagondodekaëders noch nicht an ihren Krystallen gefunden habe, dass sie aber wahrscheinlich vorkommen, da alles darauf hindeute, dass diese Specien mit dem Kobaltglanz isomorph seien. — Breithaupt **) bezweifelt das Vorkommen hemiëdrischer Gestalten am Antimonnickelkies oder Nickelantimonglanz, weil er an einer Varietät von Ebersdorf im Reuss-Lobenstein'schen eine Combination des Oktaëders und Hexaëders mit den Flächen des Rhombendodekaëders wahrgenommen hat.

Ich habe indessen an Krystallen von daher, nämlich von Sparnberg, welche ich als *Nickelglanz* (Nickelarsenikglanz) bestimmte, die Flächen des Pentagondodekaëders in Combination mit dem Oktaëder beobachtet. Diese Flächen sind zwar sehr klein, doch liess sich unter der Lupe mit dem Reflexionsgoniometer sogar der Winkel von $126\frac{1}{2}^{0}$ annähernd messen.

Wenn man den Nickelglanz mit Salpetersäure zersetzt und die Auflösung mit Aetzammonjak im Ueberschusse versetzt, so zeigt sich nicht immer die dem reinen Nickeloxyd eigenthümliche sapphirblaue Färbung der ammoniakalischen Flüssigkeit, sondern sie erhält eine grünliche oder bräunliche Farbe. Auch mancher Nickelantimonglanz verhält sich so. Der Grund davon ist ein Gehalt dieser Erze an Eisen und Arsenik. Es bildet sich bei der Auflösung arsenichtsaures Eisenoxydul, welches in Ammoniak auflöslich ist und die Färbung des Nickeloxyds verändert. Man kann aber die blaue Färbung leicht hervorbringen, wenn man der sauern Auflösung so lange eine Auflösung von Chlorkalk zusetzt, bis ein Präcipitat zu entstehen anfängt und dann mit Aetzammoniak in Ueberschuss fällt. Es entsteht dann ein Niederschlag von arseniksaurem Eisenoxyd und die ammoniakalische Flüssigkeit zeigt die Reaction des eisenfreien Nickeloxydes.

*) Elemente der Krystallographie. S. 144 u. 158, 4

**) Schw.-Sdl. Jahrb. Bd. VIII. H. 8. 1833.

II.

Die technisch-chemische Untersuchung des Rohsalpeters,

von

Dr. Moritz Meyer.

Die sehr verschiedenen Mengen verschiedener Beimengungen, welche mit dem salpetersauren Kali, so wie es im Handel, oder aus Salpeterplantagen und Siedereien geliefert wird, vorkommen, haben schon wiederholt Vorschläge, sich auf eine leichte, vom Techniker mit geringen Mitteln auszuführende Weise von dem wirklichen Salpetergehalt des Rohsalpeters überzeugen zu können, entstehn lassen; alle diese Methoden entsprachen aber dem Zwecke nicht, indem sie keine zuverlässigen und genauen Resultate gaben. Ich habe ihre Mängel ausführlicher in einer kürzlich erschienenen Schrift *) angeführt; erlaube mir daher sie hier nur kurz zu bezeichnen:

1) Die Riffault*'sche in Frankreich übliche Probe.* Man wäscht eine Salpeterprobe wiederholt mit einer gesättigten Salpeterauflösung, trocknet und wäscht den Rückstand, bestimmt so den Verlust an fremden Salzen, die durch das Auswaschen aufgelöst sein sollen, und rechnet dann noch 2 Prozent für organische und unauflösliche Beimengung ab. Diese Probe ist desshalb falsch, weil, wenn Chlornatrium im Rohsalpeter enthalten ist, die gesättigte Salpeterlösung von Neuem Salpeter aufnimmt, Chlorkalium dagegen gar nicht von einer gesättigten Salpeterauflösung aufgenommen wird, und nach dem Auswaschen am Rohsalpeter so viel von der Auflösung hängen bleibt, dass er nach dem Trocknen um noch 2 Prozent schwerer wird als er sein sollte, man also mindestens 4 statt 2 Prozent abrechnen müsste.

2) Die von Schwartz *vorgeschlagene in Schweden übliche Methode.* Man schmilzt den Salpeter, giesst ihn in Tafeln und zerbricht diese; an der Textur erkennt man, wie viel Kochsalz der Salpeter enthält. Sie reicht nur bis 4 Prozent

*) Die Kriegsfeuerwerkerei nach dem heutigen Standpunkt der Wissenschaft. Berlin, Schlesinger.

Beimengung, stimmt nur für Kochsalz, und lässt selbst dann sehr viel Willkühr zu.

3) Die von Huss *vorgeschlagene Methode.* Man löst eine bestimmte Menge Rohsalpeter in Wasser von bestimmter Temperatur auf, und beobachtet den Temperaturgrad, wenn die erste Krystallisation eintritt; da diese aber von der Auflöslichkeit des Salpeters abhängt, und diese wieder je nach den Beimengungen im Rohsalpeter eine andere ist, so stimmt auch diese Probe nicht, zumal da kleine Abweichungen in den Gefässen die Krystallisation beschleunigen oder verzögern.

4) *Die von* Gay-Lussac *vorgeschlagene Probe.* Man mischt eine abgewogne Quantität Salpeter mit halb so viel Kohle und 4 Theilen Kochsalz, glüht und bestimmt die gebildete Menge kohlensaures Kali durch Neutralisiren mit einer Schwefelsäure, deren Kapazität man kennt. — Hierbei wird absichtlich zugesetztes kohlensaures Natrum mit als Salpeter gerechnet, eben so das in der Kohle enthaltene kohlensaure Kali; auch ist es schwer, das Spritzen beim Aufbrausen des Neutralisirens zu verhüten.

Als zuverlässiger kann ich dagegen folgende Methode empfehlen. Man löst eine kleine Quantität Rohsalpeter in destillirtem Wasser auf, giebt etwas Salpetersäure zu, um etwa vorhandene kohlensaure Salze zu zersetzen, und reagirt nun mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure.

Zeigt sich keine Reaction, so wägt man eine Quantität Roh-Salpeter genau ab mit aller Feuchtigkeit und wie er sich überhaupt zur Probe bietet, mengt ihn mit der Hälfte zerriebenem Schwefel (*nicht Schwefelblumen,* da diese oft freie Schwefelsäure enthalten) und 5 Theilen Chlornatrium, das frei von schwefelsauren Verbindungen ist. Das Gemenge wird innig abgerieben, und nun in einem Porzellantiegel so lange geglüht, bis die sich bald zeigende Flamme wieder verlöscht, und die sich bräunende Salzmasse wieder ganz weiss geworden. Man legt diese Masse noch heiss in destillirtes Wasser, giebt etwas Salpetersäure zu, und filtrirt noch heiss, wenn die Flüssigkeit von dem sich aus salpetersaurem Kalk bildenden Gips und Sand, u. s. w. unklar sein sollte. Dann giesst man Chlorbaryum-Auflösung hinzu, filtrirt den schwefelsauren Baryt, glüht, wägt und, rechnet auf 122,8 Theile schwefelsauren Baryt 100

Theile salpetersaures Kali, woraus der wirkliche Gehalt in der Probe sich sehr leicht und sicher ergiebt.

Zeigte sich bei der vorläufigen Reaction Schwefelsäure im Rohsalpeter, so wägt man 2 gleich schwere Portionen Rohsalpeter ab, fällt aus der einen nach Zusatz von Salpetersäure die Schwefelsäure mit Chlorbaryum und verfährt mit der andern wie eben gesagt. Beim Bestimmen des Gewichts des aus der letzteren (geglühten) Portion erhaltenen Menge schwefelsauren Baryts, legt man die aus der erstern erhaltene als Tara auf die Gewichtsschaale, und bestimmt nur den Ueberschuss, aus dem man den Gehalt an salpetersaurem Kali berechnet.

III.

Analyse eines Salzes, welches in der Ursprungshöhle der Badner Heilquellen vorkommt,

von

Dr. J. R. Joss.

In der Höhle des sogenannten Ursprungs zu Baden bei Wien wird ein ausgewittertes Salz in grosser Menge vorgefunden, welches folgende physische Eigenschaften besitzt: Es ist trocken, von gelblich-weisser Farbe, in zarten verworrenen Nadeln büschelförmig krystallisirt, leicht zerreiblich und mit sichtbar eingesprengten Schwefelatomen gemengt.

Es schmeckt und reagirt sauer, ist sehr leicht in Wasser mit Rücklassung des Schwefels und der andern mechanischen Verunreinigungen lösbar, es schmilzt bei + 80° R. an den Kanten, stärker erhitzt bläht es sich auf, glüht dann unter Verbrennung des Schwefels, schmilzt wie Wasser und trocknet endlich zu einer weissen lockern Salzmasse ein, welche am Grunde des Tiegels röthlich ist, und sich mit Rücklassung eines rostbraunen Pulvers (Eisenoxyd) in Wasser vollkommen wieder auflöset.

20 Grane des Salzes verloren, auf diese Art geglüht 11 Grane, und zeigten in drei Versuchen ein und denselben Verlust. Durch eine vorläufige qualitative Untersuchung wurden in diesem Salze folgende Bestandtheile ausgemittelt:

a) Schwefel; bloss mechanisch beigemengt, nebst andern zufälligen Verunreinigungen, als Staub etc.

b) Schwefelsäure,

c) Alumiumoxyd oder Thonerde,

d) Eisenoxydul,

e) Wasser,

Das letztere wurde durch wiederholtes Trocknen im Wasserbade gefunden und das Gewicht desselben nicht eher bestimmt, als bis nach mehreren Wägungen kein weiterer Gewichtsverlust bemerklich war.

Das auf diese Weise getrocknete Salz wurde nun in Wasser aufgelöst, um den Schwefel sammt den andern Beimischungen durch ein Filter zu trennen. Das Filtrat wurde darauf mit Salpetersäure gekocht, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln; die Flüssigkeit dann abgedampft, eingetrocknet und mit durch Salzsäure geschärftem Wasser aufgelöst, filtrirt und die Schwefelsäure durch Fällung mit salzsaurem Baryumoxyd bestimmt. Die vom gebildeten schwefelsauren Baryumoxyd abfiltrirte und vom überschüssig zugesetzten Chlorbaryum befreite Flüssigkeit wurde jetzt mit den Absüsswässern verdaigt, etwas concentrirt, und durch im Ueberschusse zugesetztes basisch-carbonsaures Ammoniak, das Eisen- und das Alumiumoxyd gefällt.

Das Alumiumoxyd wurde jetzt durch Behandlung mit Aetzkali vom Eisenoxyd getrennt, letzteres gut ausgesüsst, diese Absüsswasser mit der alkalischen Flüssigkeit vereinigt, das Ganze mit Salzsäure neutralisirt und das aufgelöste Alumiumoxyd neuerdings durch basisch-carbonsaures Ammoniak gefällt. Die gefundenen Bestandtheile betrugen zufolge der Analyse aus 40 Theilen Salz:

	in 40 Thl.	also in 100 Thl.	
Schwefel und fremde Beimischungen	0,350	0,875 =	0,88
Schwefelsäure	15,082	37,705 =	37,70
Thonerde	3,200	8,000 =	8,00
Eisenoxydul	2,935	7,338 =	7,34
Wasser	18,400	46,000 =	46,00
Verlust	0,033	0,082 =	0,08
Sa.	40,000	100,000 =	100,00

IV.

Ueber die Quellwässer des sächsischen Erzgebirges, so wie über die atmosphärischen Wässer.

Vom

B. C. R. Prof. W. A. Lampadius.

Erster Abschnitt.

Einleitende Bemerkungen über das verschiedene Verhalten der Erzgebirgischen Quellwässer, und der in verschiedenen Zeiten fallenden atmosphärischen Wässer, so wie über die zu ihrer Prüfung anzuwendenden chemischen Hülfsmittel und Apparate.

Zu der im Folgenden mitzutheilenden genauern Prüfung erzgebirgischer Quellwässer und der atmosphärischen wässrigen Niederschläge wurde ich schon seit geraumer Zeit auf mannigfache Weise veranlasst. Bald fand sich hie oder da ein Quellwasser, mit welchem man vorzugsweise die Geschäfte des Bierbrauens, des Branntweinbrennens, des Bleichens u. d. m. gut durchzuführen angab, während andere ähnliche Wässer, die auf die gewöhnliche Weise mit Reagentien bearbeitet keine bedeutende Verschiedenheit zeigten, zu denselben Geschäften nicht gut anwendbar sein sollten. Zuweilen wurden Wässer des Erzgebirges, wie z. B. vor mehreren Jahren ein Wasser ohnweit Zwönitz, als ausserordentliche Heilwässer empfohlen. Sie wurden von Kranken in der Nähe und aus der Ferne umlagert. Chemische Analysen wiesen aber wenig oder nichts von besondern Bestandtheilen in ihnen nach, und so wurde unter andern der Gebrauch des Zwönitzer Wassers durch die medicinische Polizei untersagt.

In technischer Beziehung zeigten sich ebenfalls merkwürdige Verschiedenheiten in Hinsicht auf den Gebrauch verschiedener Quellwässer. Man liess Brauer, welche auf einem Rittergute ein sehr gutes Bier gebraut hatten, auf ein andres kommen und ihr nach gewohnter Weise betriebenes Braugeschäft wollte ihnen auf dem neuen Platze nicht gelingen. Die Schuld wurde auf das Wasser geschoben, und doch zeigte sich bei

der chemischen Prüfung desselben kein Unterschied in Vergleichung mit dem des frühern Brauortes.

Mehrere berühmte Mineralwässer der Erde, wie z. B. das zu Pfeffers in der Schweiz, zeigen ebenfalls beinahe nur das Verhalten reiner Quellwässer und brachten daher schon Aerzte auf den Gedanken, etwa feinere durch chemische Reagentien nicht erkennbare Imponderabilien in solchen Wässern anzunehmen. Selbst einige Physiker, wie z. B. Kastner nahmen an, dass Mineralwässer reich an Mischungselectricität — electrischer Spannung — seien, und dass dieser Anwesenheit ungeahneter und unerkannter Imponderabilien der Hauptantheil der medicinischen Wirkung solcher Wässer zuzuschreiben sei *). Dieser Ansicht widersprachen indessen andere, wie Walker **), durch dessen Widersprüche hingegen Kastner sich nicht widerlegt glaubt. Eben so zeigen sich die atmosphärischen Wässer, wie ich schon vor einem Vierteljahrhundert nachgewiesen habe, sehr verschieden. Bald trübt die salpetersaure Silbersolution dieselben ziemlich stark und sie nehmen mit dieser versetzt im Sonnenlichte die Farbe des Rothweins an, bald trüben sie sich durch dieses Reagens kaum, und werden durch die Bestrahlung lichtbraunroth, bald endlich bleiben sie unverändert. Ich glaubte dieses Verhalten allein einem deutlich erkannten Gehalte von salzsaurem Kalke im atmosphärischen Wasser zuschreiben zu dürfen, da namentlich auch destillirtes Wasser mit einem geringen Gehalte dieses erdigen Salzes sich im Sonnenlichte bräunt, und später sich erst ein schwärzlicher Bodensatz zeigt. Seit jener Zeit sind nun die atmosphärischen Niederschläge durch mehrere Chemiker geprüft worden, und bekanntlich fand Zimmermann im Jahre 1824, dass die von mir entdeckte Röthung des mit Silbersolution versetzten atmosphärischen Wassers einer Art von organischem Stoffe, welchen er Pyrrhin nannte, zuzuschreiben sei ***). Wenn ich, da auch mehrere andere Chemiker, wie Vogel

*) S. Wisbaden und seine Heilquellen von Rullmann, und Kastners Archiv f. Naturlehre. Bd. 1. S. 346. u. Bd. 6. S. 225.

**) S. Poggendorff's Annalen. Bd. 4. S. 89.

***) S. Jahrbuch der Chemie und Physik von Schweigger. B. 18. S. 153.

und Wiegmann, einen feinen organischen Stoff in dem Regenwasser gefunden haben, gern zugestehe, dass dieser seinen Antheil an der besagten Färbung hat, so kann ich doch nicht anders als annehmen, dass auch der salzsaure Kalk, welchen ich bei zahlreichen Beobachtungen sehr oft in dem Atmosphärwasser finde, zu derselben beitrage. Sehr interessant sind ferner die zahlreichen von Brandes mit Meteorwässern des Jahres 1825 angestellten Versuche*). Er fand durch dieselben in den bei Salzuflen gefallenen Wässern, Pyrrhin, Salzsäure, Kalkerde, Schwefelsäure, Natron, Spuren von Talkerde, Kohlensäure, Kali, Eisenoxyd, Manganoxyd und Spuren einer Art von Harzsubstanz.

Zuweilen, wie z. B. am 13. März 1825, zeigte das Regenwasser einen ausgezeichnet starken Gehalt an salzsauren Salzen; zu andern Zeiten, wie am 14. Oct., einen reichen Antheil Pyrrhin, Salzsäure, Natron, Kalk und Schwefelsäure; am 12. Nov. viel Pyrrhin und wenig der genannten Salze. Einige andere Male fiel, wie am 14. Aug. reines Wasser. Freie Salpetersäure, welche schon Priestley zu manchen Zeiten im Meteorwasser will bemerkt haben, so wie Nickeloxyd oder Phosphorsäure liessen sich nicht auffinden. Ausser den im Meteorwasser gelösten oder höchst fein zertheilten Substanzen setzte dasselbe noch oft verschiedenartige flockige, pulverichte, fadige, filzige und häutige Sedimente ab, wobei es mir aufgefallen ist, keinen Gehalt an Kieselerde verzeichnet zu finden. Sehr interessant ist das Resultat der wahrscheinlichen Berechnung; dass im Jahre 1825 in der Umgegend von Salzuflen auf die Quadratmeile 1,220166,6 preussische Pfunde Meteorsalzmasse niederfielen, und daher sehr richtig die Schlussbemerkung S. 171, dass das Regenwasser fast nie rein, wenigstens absolut reines eine grosse Seltenheit sei, sondern dass es organische Stoffe und Salze enthalte.

Wenn daher Berzelius S. 402 seines Lehrbuches der Chemie B. 1. erste Abth. der Wöhlerschen Uebersetzung meint, der salzsaure Kalk könne, da er ein völlig feuerbeständiges Salz sei und nicht in Gasgestalt vorkomme, mit wenig Wahrscheinlichkeit im Regenwasser angenommen werden, so beweisen die vorstehenden Untersuchungen nicht allein den Gehalt

*) S. Jahrb. d. Phys. u. Chemie v. Schweigger. Bd. 18. 153.

dieses Kalksalzes, sondern auch den noch anderer feuerbeständigen Salze in dem Meteorwasser.

Endlich ist bei den atmosphärischen Wässern ihr Gasgehalt noch zu berücksichtigen, und auf diese Gehalte habe ich bei meinen bisherigen neuern Versuchen besonders mit Rücksicht genommen. Da ich das Resultat derselben im zweiten Abschnitte dieser Abhandlung nebst der wahrscheinlichen Erklärung, woher die Meteorwässer ihre Bestandtheile erhalten, mittheilen will, so bemerke ich nur, dass wohl anzunehmen steht, dass der grösste Theil der organischen und salzigen Bestandtheile diesen Wässern durch die Gewalt der Winde aus dem Meere und dem Erdstaube (Sonnenstäubchen) zugeführt werde, und dass daher auch wohl die erstern von der verschiedenen Beschaffenheit der in den feinsten Staub zertheilten Acker- und Gartenerden sein müssen.

Zu der von mir seit geraumer Zeit wieder von Neuem betriebenen Untersuchung der erzgebirgischen Quellwässer wurde ich im October des vergangenen Jahres veranlasst. Ich erhielt nämlich von einem Begüterten, Namens Martin, in dem Dorfe Zethau ohnweit Sayda im Erzgebirge, zwei Sorten von Quellwässern unter den Namen: *Sprudel* und *laufendes Wasser* zur chemischen Prüfung. Diese beiden Quellwässer sollten medicinische Eigenschaften besitzen, besonders seit längerer Zeit von den Landleuten in der Umgegend von Zethau gegen das kalte Fieber gebraucht worden sein; auch sollte man dieselben vorzugsweise zur Zeit der Erndte und bei andern erhitzenden Arbeiten ohne Gefahr einer Erkältung trinken können, und der Abfluss derselben, gab man an, befördere mehr als andere Quellwässer den Graswuchs.

Bei der Prüfung dieser beiden Wässer mit Reagentien, ergab sich nur der Gehalt einer höchst unbedeutenden Menge von salzsaurem und schwefelsaurem Kalk nebst einer Spur von salzsaurem Talk, wie ein solcher in den mehrsten Quellwässern unsers Gebirges zu finden ist. Der Gehalt an kohlensaurem Gase zeigte sich so geringe, dass ihn dem Wasser zugefügtes Barytwasser nicht durch Trübung verrieth, und dass nur die allmählich erfolgende Röthung der Lakmustinktur, so wie die Lösung des essigsauren Bleioxyds auf einen solchen hindeuteten. Was mir indessen bei den fortgesetzten mannigfachen

Versuchen mit den Zethauer Wässern auffiel, war der Reichthum des durch das Sieden aus ihnen entwickelten Gases an *Sauerstoffgas*. Sie gaben durchschnittlich bei dem Auffangen des Gases über Barytwasser, welches nun bei grossen Quantitäten des zu kochenden Wassers deutlich durch das ausgetriebene Gas getrübt wurde, gegen 4 Maass p. C. eines aus 46 Maass p. C. Sauerstoffgas und 54 M. P. Stickgas bestehenden Gasgemenges. Die jedesmal mit Atmosphärgas vergleichungsweise angestellten eudiometrischen Versuche gaben 21,2 bis 21,5 Sauerstoff in demselben zu erkennen.

Wollte man wegen des in Hinsicht auf die Gewichtsmenge sehr unbedeutenden Gehalts an Kohlensäure, — er beträgt etwas über $^1/_{10000}$ Theil — und Salzen die Zethauer Wässer unter die Heilquellen zählen, so wären sie nur als höchstverdünnte oder homöopathische Arzneimittel zu betrachten.

Ich habe nun, durch vorgenanntes Verhalten der Zethauer Wässer veranlasst, mehrere Quellwässer der Freiberger Umgegend in Untersuchung genommen. Die speciellere Angabe der Resultate dieser Untersuchungen, so wie jene der Prüfung der Meteorwässer wird den Inhalt des zweiten Abschnitts gegenwärtiger Abhandlung ausmachen.

Ich bemerke nur vorläufig:

a) dass sich bei den verschiedenen Wässern ein bedeutender Unterschied in Hinsicht auf ihren Sauerstoffgehalt und auf ihre Fähigkeit, das Lakmuspigment zu röthen, zeigt;

b) dass die Fähigkeit mancher Wässer, das Lakmus zu röthen, im Verhältniss stärker als von ihrem geringen Gehalte an Kohlensäure abhängig, zu sein scheint. Dabei habe ich natürlich auf das Vorhandensein anderer flüchtigen oder nicht verdampfbaren Säuren, als Hydrochlorsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Hydrojodsäure, Boraxsäure, Humus- und Quellsäure Rücksicht genommen; aber keine Spur anderer freier Säuren entdecken können;

c) dass einige Wässer kaum erkennbare Spuren von salz- und schwefelsauren Salzen, die zuerst nach der Eindampfung erkennbar werden, enthalten, während andre von solchen Salzen, zwar geringe, aber doch leichter aufzufindende Mengen aufgelöst haben. Nur wenige zeichnen sich durch

besondere geringe Gehalte als an schwefelsaurem Manganoxyd, kohlensaurem Eisenoxydul u. dgl. aus.

d) Ein besonderes electrisches oder magnetisches Verhalten der Quellwässer habe ich bis jetzt, wie auch vorauszusehen war, nicht auffinden können.

In Folgendem will ich nun die von mir zur Untersuchung der Wässer anzuwendenden Prüfungsmethoden zuerst näher angeben.

1) Zur Bestimmung des *Gasgehaltes* der Wässer dient mir zur Prüfung einer geringern Menge von Wasser ein gläserner Entbindungskolben, welcher 50 Par. C. Zoll Wasser fasst. Kann ich eine grössere Menge des Wassers habhaft werden, so koche ich 25 Pfd. Leipz. in einem gut verzinnten kupfernen Kolben aus. Dabei gewinne ich den Vortheil, die Gase in ihren verschiedenen Entwickelungsperioden aufzufangen und prüfen zu können. Ich habe gefunden, dass sich bei der Erhitzung bis zum Sieden zuerst *Atmosphärgas* gewöhnlicher Art, dann *sauerstoffreicheres* Atmosphärgas nebst kohlensaurem Gase (wenn solches vorhanden ist) und gegen das Ende des Siedens das *sauerstoffreichste* Gas entwickeln. Das Sieden wird so lange fortgesetzt, bis kein Gasbläschen mehr kommt, welches gewöhnlich 8 bis 10 Minuten lang dauert.

Der gläserne Entbindungskolben ist mit einer Messingkappe, in welche ein enges 0,15 C. Z. fassendes Entbindungsrohr eingeschliffen passt, und durch eine übergreifende Schraube festgehalten wird, versehen. Dieser im Rohre eingeschlossene Gasgehalt entwickelt sich grösstentheils schon bei dem Anwärmen des Kolbens durch die Ausdehnung des Wassers und wird von dem gefundenen Gasgehalte des Wassers abgezogen.

An den grössern Entbindungskolben musste auf ähnliche Weise ein weiteres Entbindungsrohr angebracht werden, da ich ausserdem befürchten musste, Unannehmlichkeiten durch die Expansionskraft der sich bei längerem Sieden in Menge bildenden Wasserdämpfe zu begegnen. Daher fülle ich dieses weitere Rohr, wenn es in das Sperrungswasser der pneumatischen Wanne am Kolben aufgeschraubt einreicht, durch eine Spritze mit destillirtem Wasser. Je nachdem es die Umstände erfordern, fange ich das Gas über frisch bereitetem destillirten Wasser oder in Barytwasser tretend, oder über Quecksilber in klei-

nern oder grössern Gasmassen auf. Bei der Messung der Gase bestimme ich die Temperatur auf 10° R. und verzeichne den Barometerstand zur Zeit der Messung.

Zu der eudiometrischen Prüfung wende ich als das bequemste bei so vielen oft zu wiederholenden Versuchen ein Phosphoreudiometer an. Ich bringe in ein passliches Glaskölbchen mit breitem Boden etwa 20 Gran von Phosphoroxyd völlig befreiten Phosphor. Letztere Vorsicht ist nöthig, wenn der Versuch genau sein soll; denn ausserdem bedeckt sich der schmelzende Phosphor mit Oxyd und greift das zu untersuchende Gas langsam an. Ist das etwa 5 C. Z. haltende Kölbchen mit Nebel von Unterphosphorsäure gefüllt und hält dann wenig Sauerstoffgas mehr, so schmelze ich den Phosphor ein und vertheile ihn im Erkalten durch Umdrehen des Kölbchens an dem Boden desselben. Darauf fülle ich das Gefäss mit destillirten Wasser und reinige die Oberfläche des Phosphors mittelst eines gestielten Pinsels von etwa in geringer Menge anliegendem Oxyd. Es wird nun das gemessene Gas eingefüllt und mit seinem Inhalte in ein kleines, mit Wasser gefülltes Zuckerglas gestellt.

So vorgerichtet stelle ich den Apparat, in welchem das Gas allerorten den Phosphor berührt, in eine flache, mit 30° warmen Wasser halbgefüllte Wanne, wobei die Hälfte des Apparats aus dem Wasser hervorragt. Ich lasse nun eine Stunde lang die ruhige Zersetzung des Gases vor sich gehen. Später aber giesse ich so lange immer heisseres Wasser aussen auf den Kolbenboden, bis allmählich der Phosphor von der innern Wand des Kölbchens abschmelzt, und in das Sperrungswasser des Zuckergläschens niederfällt. Nach gehöriger Abkühlung der Vorrichtung messe ich nun endlich das Gas nach einigem Schütteln mit Wasser zur Bestimmung der Menge des absorbirten Sauerstoffgases. Der Fehler, welcher sich bei dieser eudiometrischen Prüfung einschleichen könnte, würde eine geringe Vermehrung des rückbleibenden Gasvolumens durch ein wenig gebildetes Phosphorazotid sein. Da indessen die Gase aller Wässer auf die gleiche Art behandelt, auch von Zeit zu Zeit Gegenproben mit Atmosphärgas angestellt werden, die immer zwischen 21 und 22 Maassprocent Sauerstoffgas an-

gen, so kann dieser Fehler bei den in Rede stehenden Versuchen für unschädlich erachtet werden.

2) Um die das Lakmuspigment röthende Kraft der Wässer genau zu bestimmen, bereite ich mir eine Lakmustintur von immer gleicher Stärke aus 500 Gran Lakmus und 6000 Gran siedendem destillirtem Wasser; nehme jedesmal 30 Gran von dieser Tinctur, giesse sie unter 2 Pfund des zu prüfenden Wassers und beobachte die Farbenveränderungen mit Berücksichtigung der Zeit und der Quantität der Tinctur, welche bis zur völligen Bläuung des Wassers nöthig ist. Es wird nur dann erst eine neue Dosis Lakmustinktur hinzugefügt, wenn sich die letzt hinzugefügte Dosis noch geröthet hat.

Beispielsweise stehe eine solche Beobachtung aus meinem Journale hier:

Wasser des Kreutzbrunnens aus Gneusgebirge, dicht bei Freiberg (den 20. Dec. 1838).

a. Quantität der Lakmustinctur.		b. Art der Röthung.		c. Zeit, in welcher die Röthung erfolgte.
1. 30 Gran	—	licht kirschroth	—	nach 17 Secunden
2. desgleichen	—	desgleichen	—	— 17 —
3. —	—	dunkel kirschroth	—	— 18 —
4. —	—	ebenso	—	— 19 —
5. —	—	etwas dunkler	—	— 26 —
6. —	—	ein wenig carmoisinroth	—	— 32 —
7. —	—	ebenso	—	— 39 —
8. desgleichen		nach und nach dunkler carmoisinroth		8. 41 —
9. desgleichen				9. 60 —
10. desgleichen				10. 67 —
11. —	—	etwas violet	—	— 75 —
12. —	—	etwas mehr violet	—	— 85 —
13. —	—	fast unverändert	—	— 90 —
14. —	—	blieb unverändert.		

Es waren mithin 390 Gran Lakmustinctur erforderlich gewesen, um 2 Pfunden Wasser die röthende Kraft völlig zu nehmen.

Andere Wässer bedurften 295, 100, bis herunter auf 90 Gran der Lakmustinctur, und viel andere werden gar nicht geröthet.

3) Zur *Vergleichung der röthenden Kraft* der Wässer in Vergleichung mit ihrem *Gehalte* an *Kohlensäure* müssen grös-

sere Quantitäten des Wassers verwendet werden, wenn d
Versuch auf einige Genauigkeit Anspruch machen soll. Ic
röthe 16 Pfd. desselben zuvor durch Lakmustinctur in gerin
gerer Menge und beobachte nun, wie viel von einer in Hin
sicht auf ihren Gehalt genau bestimmten Menge von basisc
kohlensaurem Kali in Wasser gelöst nöthig ist, um die bla
Farbe des gerötheten Wassers wieder herzustellen. Bei d
Untersuchung des oben genannten Kreutzbrunnens verbrauch
ich auf 16 Pfund desselben 22,1 Gran basisch kohlensaur
Kali = 15,03 reines Kali, welches die geringe Menge von 1
auf 10000 Theile des geprüften Wassers beträgt.

Dieselbe Menge Wasser, welche mithin nur etwas über e
Zehntausendtheilchen Kohlensäure enthielt, röthete dennoc
3120 Gran Lakmustinctur von obiger Stärke, ohne dass ei
andere bekannte Säure mit im Spiele gewesen wäre.

Auffallend wird man es bei der Prüfung solcher Wäss
finden, dass nach dem ersten Zugiessen der Lakmustinctur je
desmal zuerst völlige Bläue bleibt, und sodann *plötzlich* nac
kürzerer oder längerer Zeit die Röthe sich verbreitet. Es i
als hätten sich die Atome zuerst gesucht und dann plötzli
gefunden.

4) Die Untersuchung der Wässer auf irgend eine *flüch
tige Säure* ausser der Kohlensäure wird durch zweierlei Ar
ten der *Destillirapparate* unternommen. Besitze ich nur ge
ringere Mengen des Wassers so wird dasselbe in einer glä
sernen Geräthschaft mit tubulirter Vorlage destillirt, und de
Tubus dieser Vorlage wird entweder in Barytwasser geleite
oder zum Auffangen des entweichenden Gases eingerichte
Mehrere der Quellwässer in Freiberg und dessen näherer Um
gebung habe ich in der Quantität von 150 Pfd. destillirt.

Hierzu dient mir eine gut verzinnte Destillirblase, die m
dem aus meinen Schriften bekannten *Kühlscheibenapparate* ver
sehen ist. Bei einigen dieser Versuche machte ich das Was
ser des Kühlfasses der stärkern Abkühlung wegen schwac
schwefelsauer, und liess zerstücktes Eis in dasselbe eintragen

Alle von mir bis jetzt untersuchten Wässer haben durc
die längere Siedung ihre Eigenschaft, das Lakmuspigment zu
röthen, verloren, und mithin keinen Gehalt einer freien, nich
destillirbaren Säure gezeigt. Ausser geringen Gehalten vo

Kohlensäure habe ich in den Destillaten ebenfalls keine andere Säure finden können. So wurden z. B. 150 Pfd. des schon zinshaft gemachten Wassers des Kreuzbrunnens stark abgekühlt und destillirt. Das übergehende Wasser wurde portionsweise gesammlet, und dabei folgendes beobachtet:

a) Die erste Portion Wasser, welche vor dem Sieden des Wassers in der Blase abtröpfelte, war reines Wasser und wog 15 Loth.

b) Das nun bei dem Anfange der eigentlichen Destillation kommende erste Pfund Destillat röthete sogleich die Lakmustinctur; gab mit Barytwasser einen Niederschlag von kohlensaurem Baryt und mit essigsaurem Bleioxyd eine Trübung durch kohlensaures Blei veranlasst.

c) Das zweite Pfund des Destillats verhielt sich noch eben so, jedoch etwas schwächer reagirend.

d) Die nun folgenden Destillate wurden ebenfalls portionenweise bis zum 50sten Pfunde geprüft und als reines Wasser gefunden.

e) Das bis auf $^2/_3$ abdestillirte Wasser in der Blase wurde nach der Abkühlung geprüft. Es zeigte sich noch ganz klar, röthete Lakmus nicht mehr, gab aber mit essigsaurem Blei noch einen Niederschlag, welcher sich zum Theil mit Aufbrausen in dünner Salpetersäure auflöste, zum Theil unaufgelöst blieb, sich mithin als ein Gemenge von kohlensaurem und schwefelsaurem Bleioxyd charakterisirte. Natürlich vermuthete ich nun in dem gekochten Wasser basisch kohlensaures Natron oder Kali; fand aber keine Reaction durch den empfindlichen Braunkohlenaufguss auf ein Alkali. Ob nun diese Kohlensäure an Kalk, oder Talk neutral gebunden, ohne das Wasser zu trüben, fein mechanisch zertheilt in dem Wasser schwimmt, muss durch weitere Versuche, welche mich noch weiter beschäftigen sollen, ausgemittelt werden. 50 Pfund des mehrere Stunden in der Blase gekochten Wassers gaben mir 30,7 Gran des getrockneten Präcipitats mit der Lösung des essigsauren Bleioxyds.

5) Die Reagentien deren ich mich vorzugsweise zur Aufsuchung der in den Wässern gelösten Bestandtheile bediene, sind:

a) die schon erwähnte *Lakmustinctur* und der *Braunkohlenaufguss* als freie Säure und basische Alkalien andeutend.

b) *Barytwasser* für freie und gebundene Kohlen- und Schwefelsäure. Mit diesem vergleichungsweise:

c) die Lösung des *salpetersauren Baryts*.

d) Die Lösung des *essigsauren Bleioxyds* als höchst empfindlich für Kohlensäure, ausserdem als Reagens für Schwefel- und Phosphorsäure.

e) *Salpetersaures Silberoxyd* in 8 Theilen Wasser gelöst, als Reagens auf Hydrochlorsäure und deren Verbindungen, so wie auf das als eigene Substanz angenommene Pyrrhin.

f) *Kleesaure Ammoniakauflösung* auf Kalksalze.

g) *Alkohol* zu 90° auf Gips und harzige Substanz.

h) *Phosphorsaures Natron* mit etwas übersehüssigem Natron auf *Lithion*, von welchem ich Spuren in einigen unserer Quellwässer fand.

i) *Aetzammoniak* auf Talk- und Thonerde in Säuren aufgelöst; zuweilen *Aetzkali*.

k) *Eisenblausaures Kali*, auf Eisen und Mangan.

l) *Hydrothionsaures Ammoniak*, welches durch die sauerstoffreichern Wässer schneller milchicht als durch die sauerstoffärmern wird. Eben so gelben die erstern schneller die Eisenoxydulsolution als die letztern.

m) *Hydrochlorsaure Platin*- oder *Iridauflösung*. Letztere ist noch empfindlicher auf salzsaures Kali und Ammoniak als erstere.

Dass nach Beschaffenheit der Umstände noch besondere Reagentien gebraucht werden, versteht sich von selbst. Alle Wässer werden frisch und nach dem Aufkochen — wenigstens die Quellwässer — probirt. Bei den meisten ist eine Eindampfung bis auf $1/_{20}$ nöthig, um manche Bestandtheile deutlich erkennbar zu finden. Wässer, welche durch ihr Verhalten gegen die Reagentien hindeuten, dass man hoffen darf, ihre Bestandtheile quantitativ angeben zu können, werden durch Abdampfung in der Quantität von 10 bis 20 Pfd. concentrirt und entweder ihr gesammter Rückstand auf der tarirten Abdampfschaale gewogen und dessen verschiedene Bestandtheile nach Wahrscheinlichkeit nur geschätzt oder der Rückstand wird wieder solvirt und analytisch behandelt.

6) Endlich wurden auch einige Versuche in Bezug auf das electrische Verhalten solcher Quellwässer angestellt, welche die Lakmus röthende Eigenschaft in einem höhern Grade zeigten, als man nach ihrem Kohlensäuregehalte hätte erwarten sollen. Sie fielen sämmtlich negativ aus. Es bleibt daher vor der Hand nichts übrig, als anzunehmen, dass ein schwach kohlensaures, aber an Sauerstoff reiches Quellwasser das Lakmuspigment stärker als kohlensaures Wasser von demselben Gehalt allein röthe, oder dass die Empfindlichkeit einer starken Lakmustinctur gegen Kohlensäure so weit geht, dass 3120 Gran derselben noch durch $1/_{10000}$ Theil Kohlensäure geröthet werden. Da ich, so viel es mir meine Geschäfte erlauben, die in Rede stehenden Untersuchungen stets fortsetze, so bitte ich, vorstehende Mittheilungen einstweilen als ein Vorwort der Hauptarbeit, welche den zweiten Abschnitt dieser Abhandlung ausmachen wird, und nach einigen Monaten erfolgen soll, aufzunehmen.

(Fortsetzung folgt.)

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Ueber einige anomale Affinitätserscheinungen u. s. w.*

von

J. W. Doebereiner.

Wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk und Chlornatrium bis zur Trockene abgedampft oder ein pulveriges Gemenge von beiden Salzen stark mit Wasser befeuchtet und bei gelinder Wärme ausgetrocknet wird, so entsteht immer eine kleine Menge Chlorcalcium und eine derselben entsprechende Quantität schwefelsaures Natron. Beide Salze lassen sich auf die bekannte Art, nämlich durch Behandlung des Evaporats erst mit siedendem Weingeiste und dann mit Wasser, von einander trennen und, nach Entfernung ihrer Auflösungsmittel u. s. w. durch Vermischen mit einander wieder in schwefelsauern Kalk und Chlornatrium verwandeln.

Jene anomale Erscheinung *) ist wahrscheinlich bedingt durch die Tendenz des Gipses, mit schwefelsaurem Natron ein Doppelsalz — den Glauberit — zu bilden; sie muss beim Analysiren solcher salinischer Mineralwässer, welche Gips und Chlornatrium enthalten, berücksichtigt werden, wenn die Resultate der Untersuchung der Wahrheit entsprechen, d. h. die *wahre* chemische Constitution des Wassers angeben sollen.

Behandelt man ein pulveriges Gemenge von Gips und Chlornatrium unmittelbar (d. h. ohne vorhergegangene Befeuchtung mit Wasser) mit siedendem Weingeist, so findet keine Zersetzung dieser Salze statt. Aber eine aus gleichen Atomen beider Salze zusammengeschmolzene Masse, welche anfangs sehr hart ist, wird an der Luft bald mürbe und zuletzt feucht

*) Ich nenne sie so, weil geschrieben steht und allgemein bekannt ist, dass Chlorcalcium und schwefelsaures Natron nicht neben einander bestehen können, ohne sich gegenseitig zu zersetzen.

was von einer kleinen Menge gebildeten Chlorcalciums herrührt. Dass schwefelsaure Magnesia und Chlornatrium sich gegenseitig leicht zersetzen d. h. sich zu schwefelsaurem Natron und Chlormagnesium ausgleichen, ist längst bekannt. Erhält man daher bei der Analyse eines Mineralwassers diese 2 letztern Salze in gleichen Verhältnissen d. h. von jedem derselben *ein* Atom, so darf man annehmen, dass sie aus schwefelsaurer Magnesia und Chlornatrium hervorgegangen sind.

Ich habe vor vielen Jahren gegen Herrn Hofrath Brandes in Beziehung auf die von ihm ausgeführte Analyse des Pyrmonter Mineralwassers die Vermuthung ausgesprochen, dass vielleicht beim Abdampfen eines Wassers, welches sauren kohlensauren Kalk und schwefelsaures Natron aufgelöst enthält, kleine Mengen von kohlensaurem Natron und schwefelsaurem Kalk gebildet werden können, und Brandes hat, so viel ich weiss, diese Vermuthung geprüft und bestätigt gefunden *).

Es giebt also mehrere anomale Affinitäts-Aeusserungen, welche beim Analysiren eines Mineralwassers eintreten und Verbindungen veranlassen können, die im Wasser nicht präexistiren, gleichwohl aber als Bestandtheile desselben betrachtet werden, wenn man unterlässt, jene zu berücksichtigen. Die nach Berzelius's Vorschrift ausgeführte Analyse einer Auflösung von etwa 100 Th. Kochsalz, 50 Th. Gips und 10 Th. Bittersalz in Wasser, ist recht geeignet, das Gesagte zu bestätigen und zugleich die Genauigkeit u. s. w. eines angehenden Analytikers zu prüfen.

Ich füge diesen kleinen Bemerkungen die Nachricht bei, dass die vor 5 Jahren von mir in dem Ronneburger Mineralwasser entdeckte organische Säure in den meisten ihrer Eigenschaften mit der jüngst von Berzelius entdeckten Quellsäure übereinkommt und sich von dieser vielleicht nur darin unterscheidet, dass ihre noch feuchten Verbindungen mit Kalk und Natron an der Luft allmählig Sauerstoff anziehen und dadurch zum Theil in quellsalzsaure und *salpetersaure* Salze

*) Mir selbst hat es jedoch nicht recht gelingen wollen, diese Vermuthung vollkommen zu verificiren, woran aber vielleicht der Umstand Schuld ist, dass ich nur mit *einigen* Unzen Flüssigkeit experimentirte.

Dbr.

verwandelt werden, worauf sie, nach völligem Austrocknen, beim Erhitzen verpuffend verbrennen.

Die aus 1 Vol. *atmosphärischen* Stickgas, 1 Vol. Sauerstoffgas und 1 Vol. Wasserstoffgas gebildete Gasmischung wird in meinen Verpuffungsröhren durch die electrischen Funken stets entzündet, wenn diese am untern Ende offen und nur mit Wasser gesperrt bleiben, aber nicht immer, wenn sie mit einem luftdicht schliessenden Kork verschlossen werden, wo dann das eingeschlossene Gasgemenge mehr oder weniger zusammengepresst ist. Sollte vielleicht dieser letzte Umstand, von dem ich schon früher*) angezeigt habe, dass er sehr oft die Entzündung des Knallgases durch den electrischen Funken verhindert, in den von Berzelius mit dem Porla-Stickgas angestellten Versuchen statt gefunden haben? Oder besitzt dieses Gas selbst die Eigenschaft, die Zündbarkeit des Knallgases bis auf einen gewissen Grad zu vermindern?

---

2) *Das Platin als reines Oxyrrophon (Sauerstoffgassauger) erkannt*

von

J. W. Doebereiner.

Das durch organische Substanzen z. B. Alkohol, Zucker, Weinsäure oder Ameisensäure reducirte Platin nimmt beim Trocknen an der Luft blos Sauerstoffgas, aber kein Stickgas, oder doch nur äusserst wenig von diesem auf und beladet sich damit so stark, dass man das Product (d. h. den Platinmohr) als ein mechanisches Suboxydul betrachten kann. Das Sauerstoffgas ist in demselben so sehr verdichtet, dass es nicht blos den Alkohol zu Sauerstoffäther und Essigsäure, sondern auch die Ameisensäure zu Kohlensäure oxydirt. Aus dem Volumen der letztern findet man, wenn es mit 2 dividirt wird, das Volumen des im Platinmohr vorhanden gewesenen Sauerstoffgases **).

*) In Schweigger-Seidel's Jahrb. für Chemie etc.

**) Dieses Verhalten der Ameisensäure gegen Platinmohr beweist, dass in der durch letztern aus Alkohol erzeugten Essigsäure keine Ameisensäure enthalten sein könne: denn diese würde sogleich zu Kohlensäure oxydirt werden. Aber in jenem Processe der Essigsäurebildung entwickelt sich keine Spur von Kohlensäure.

1 Cubikzoll des nach Edm. Davy's Methode bereiteten Platinmohrs (= 4608 Gran, wenn nämlich das specifische Gewicht desselben nach Liebig = 16 gesetzt wird) nimmt beim Trocknen nahe 250 Cubikzoll Sauerstoffgas auf. Wenn dieses Volumen Gas bis auf 1/4 Cubikzoll verdichtet gedacht wird, so unterliegt es einer verdichtenden Kraft, welche dem Drucke von 1000 Atmosphären gleich ist.

Der durch Alkohol oder Ameisensäure entsauerstoffte Platinmohr beladet sich an der Luft schnell wieder mit Sauerstoffgas, und hierauf beruht seine unausgesetzte oxydirende Thätigkeit in dem von mir angegebenen Essigsäurebildungsapparat, so wie die fortdauernde Wärmeentwickelung während des Processes dieser seiner Thätigkeit.

Das Wasserstoffgas, welches der (mit Wasser befeuchtete) Platinmohr absorbirt, wird nicht von dem Platin, sondern von dem in diesem verdichtet enthaltenen Sauerstoffgase aufgenommen, denn das Volumen des von einer gegebenen Quantität Platinmohrs absorbirten Wasserstoffgases ist genau so gross, wie das Volumen des von derselben Menge Platinmohrs aus Ameisensäure erzeugten Kohlensäuregases.

Der nach meinen Methoden bereitete Platinmohr nimmt nur das 170 bis 190fache seines Volumens Sauerstoffgas auf, aber er blitzt beim raschen Erhitzen mit demselben Lichte, wie das E. Davy'sche Präparat oder wie das mit Braunstein vermengte chlorsaure Kali im Momente seiner Zersetzung.

Ein speculativer und logisch richtig denkender Chemiker wird die ausserordentliche Sauerstoffgascapacität des Platins zu würdigen und zu noch andern Zwecken als den von mir angegebenen (bestehend in Bildung des Sauerstoff-Aethers, der Essigsäure, der rauchenden Schwefelsäure u. s. w.) zu brauchen wissen oder lernen, wenn er anfängt, sich mit dem Gegenstande selbst experimentirend zu beschäftigen.

---

8) *Chemische Untersuchung menschlicher Gallensteine und eines andern abnormen Inhalts der Gallenblase,*

von

Dr. L. F. Bley in Bernburg.

Eine 61jährige Frau litt seit etwa 3 Jahren an Gallen-

steinen und starb in Folge von Durchlöcherung der Gallenblase und Ergiessung der Galle in die Unterleibshöhle.

Bei der Section fand sich in der von allem flüssigen Inhalt entleerten Gallenblase eine breiartige, gelbliche Masse, welche eine grosse Menge von Gallensteinen einhüllte, deren mehr als 100 Stück gezählt wurden; der grösste wog 32 Gran, die darauf folgenden 9 Gran und die kleinsten 0,50 Gran. An einigen der grösseren war deutlich eine geschobene Würfelform zu erkennen; die meisten kleinen waren Würfel mit abgeschliffenen Kanten, andere dreieckig, und nur einer der grössten war walzenförmig. Dieser grösste war 9 Linien lang und 6 Linien im Durchmesser *). Die dann folgenden hatten 3 bis 5 Linien im Durchmesser, die kleinern $1\frac{1}{2}$ bis 2 Linien. Das specifische Gewicht betrug: 1,580.

Die meisten dieser Gallensteine waren glatt wie abgeschliffen, mit einen weissen schleimigen Ueberzuge bekleidet, nach dessen Wegnahme sie aussen braun gefärbt erschienen; auf dem Bauche, der matt, etwas fettig war, zeigte sich unter der Loupe eine vierfache Lage von brauner, von gelber und weisser Substanz, mit einem Rande von rothbrauner Farbe.

Im Mörser liess sich die Gallensteinmasse leicht zerreiben, und stellte dann ein rhabarberfarbenes Pulver dar. Im Platinlöffel schmolz sie schnell, entwickelte einen geringen Ammoniakgeruch mit einem grauen Rauche, der geröthetes Lakmuspapier wieder blau färbte, sodann einen fettigen Geruch verbreitete, mit stark russender Flamme brannte, eine lockere Kohle, und eine kleine Menge einer schmutzig weissen Asche gab, die nach einem vorläufigen Versuche aus phosphorsaurem Kalk zu bestehen schien, und von einem Metalloxyd gefärbt war. Salpetersäure löste den Aschen-Rückstand leicht auf, ohne alles Aufbrausen, und zeigte eine fleischrothe Farbe. Salzsäure erschien dunkelgrün gefärbt. Schwefelblausäure, Eisencyankalium und Gallustinctur gaben kein Eisen an. Die filtrirte abgestumpfte Lösung gab mit oxalsaurem Kali einen weissen Niederschlag, mit phosphorsaurem Ammoniak ebenfalls Niederschlag, mit salpetersaurem Silber einen gelblich opalisirenden Niederschlag.

*) Den grössern habe ich selbst nicht gesehen, sondern nach der mir vom Arzte gemachten Mittheilung beschrieben; er ist jetzt in den Händen des Herrn Professor Dr. Krukenberg in Halle.

In absolutem Alkohol löste sich ein kleiner Stein fast gänzlich beim Erhitzen auf, und liess nur einige braune Blättchen ungelöst zurück. Aus der alkoholischen Lösung präcipitirte Wasser eine weisse krystallinische fettige Masse.

Demnach wären die Bestandtheile:

Ammoniak, *Kalk*, *Talkerde*, *Manganoxyd* und eine *thierische Substanz*, wahrscheinlich *Cholesterin*.

Quantitative Analyse.

25,0 Gran Gallensteine wurden zerrieben, mit absolutem Alkohol digerirt. Die Lösung ging wasserhell durch das Filter, beim Erkalten schied sich ein Theil fettiger Stoff in schneeweissen sternförmigen und nadelförmigen, auch blätterigen Krystallen aus, welche in der Flüssigkeit eine starke lichtbrechende Kraft zeigten. Beim Abdunsten der alkoholischen Flüssigkeit blieben 20,0 Gran weisse Substanz zurück von folgenden Eigenschaften:

Sie war leichter als Wasser, schmolz zu einer ölartigen Flüssigkeit, liess sich sublimiren, brannte mit kleiner bläulicher Flamme unter Verbreitung von einem Wachsgeruche. Sie löste sich in kaltem Alkohol nur in sehr kleiner Menge, dagegen sehr reichlich beim Sieden auf; auch Aether, ätherische und fette Oele lösten dieselbe auf. Mit Kalihydrat liefert sie, weder kalt, noch erwärmt, ein Liniment, was mit Chevreul's Erfahrung übereinstimmt und den Beobachtungen Bostock's und Fourcroy's entgegen ist. Mit Aetzammoniak verseift es sich ebenfalls nicht.

Diese Substanz ist als Gallenfett, Cholesterin, zu betrachten.

Am Rande jener weissen Masse zeigte sich ein sehr kleiner Ring von gelblich grüner Farbe. Nach dem Herausnehmen der in gelinder Wärme getrockneten weissen Substanz löste sich jene Spur gelbgrünen Stoffs in Wasser auf; die Lösung besass einen bitterlich süssen Geschmack. Weitere Versuche liessen sich nicht anstellen.

Dieser Stoff kann nur als *Gallenzucker* mit *Gallenharz* und *Gallenfarbstoff*, oder nach Berzelius als Gallenstoff, betrachtet werden.

Der in Alkohol nicht lösliche Theil wurde mit verdünnter Salzsäure, da eine kleine Menge Salpetersäure zugesetzt

war, gekocht; es blieb nur eine kleine Menge eines weisse Stoffs ungelöst, welche mit dem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, 0,125 Gran betrug, in Säuren unlöslic war, dagegen von Aetzkali beim Schmelzen aufgenomme wurde, beim Sättigen mit Salzsäure sich unverändert wiede abschied und nichts andres als *Kieselsäure* war.

Die saure Lösung wurde mit Ammoniak abgestumpft, so dann der *Kalk* mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, ausgewasche geglühet, mit Phosphorsäure gekocht und wieder gelinde ge glühet. Es wurden 0,375 Gran phosphorsauren Kalks erhal ten, als welcher er in dem Stein enthalten gewesen. Mittel basisch phosphorsaurem Ammoniak wurde die *Talkerde* gefäll der erhaltene gewaschene, gelind geglühete Niederschlag be trug 0,25 Gran phosphorsaurer Ammoniaktalkerde, in welch Verbindung ich auch die Talkerde in den Gallensteinen ent halten glaube. Die zuvor erwärmte rückständige Lösung wurd mit hydrothionsaurem Ammoniak gefällt, schnell filtrirt, in Chlo wasserstoffsäure gelöst, mit kohlensaurem Kali gefällt, filtri und geglühet und 0,75 Gran Manganoxyd *) erhalten.

10 Gran zerrieben, zwischen Löschpapier einer gelind Wärme ausgesetzt, büssten 1,40 Gran ein, welcher Verlust fü Wasser zu halten ist.

Demnach sind die Bestandtheile:

Cholestrin	20,0	Gran
Gallenstoff	Spuren	
Phosphorsaurer Kalk	0,375	—
Phosphorsaure Ammoniak Talkerde	0,250	—
Kieselsäure	0,125	—
Manganoxyd	0,750	—
Wasser	3,500	
	25,0	Gran.

Untersuchung der breiartigen Substanz.

Die oben erwähnte, breiartige Masse, in welcher die G lensteine sich fanden, war von gelber Farbe, indem Ge reagirte gering alkalisch, entwickelte mit Kali Ammo dämpfe.

*) Da auch das Manganoxydul als phosphorsaures Manganox Ammoniak fällbar ist, so hätte die Abscheidung des Mangans u bar der Bestimmung der Magnesia vorangehen müssen. D. H

Mit Wasser gekocht, löste sich ein Theil der Masse auf in der Lösung bewirkte:

Silbersalz gelblichen Niederschlag;

Platinlösung gelben körnigen Niederschlag;

Kalkwasser geringe Trübung;

Goldlösung, wurde reducirt;

Gallustinctur, keine Reaction;

Salzsaurer Baryt, Trübung, welche Salpetersäure nicht löste;

Oxalsaures Ammoniak, keine Trübung.

Beim Abdunsten blieb eine gelbe, nur wenig klebrige Masse zurück, die in Weingeist unlöslich war, und als *Speichelstoff mit schwefelsaurem* und *phosphorsaurem Kali* angesehen werden muss.

Die nicht gelöste Masse wurde mit Alkohol digerirt, der eine weisslichgelbe fettige Substanz löste, von folgendem Verhalten:

In der Flamme fasste sie schnell Feuer, brannte unter fettigem Geruch mit stark russender Flamme, hinterliess wenig einer lockeren netzförmigen Kohle und kaum eine Spur Asche von weisser Farbe, welche erdige Salze und etwas salzsaures Kali oder Natron enthielt. — Aether löste den Stoff auf; Schwefelsäure löste einen Theil auf und gab eine grünlichbraune Lösung. Das Ungelöste bildete eine rothbraune weiche Masse, die sich wie ein Harz verhielt. Salpetersäure bildete eine grüne Weichharz-Masse.

Die von Alkohol nicht aufgenommene Substanz schäumte mit kochendem Wasser, ohne dass sich etwas auflöste. In Salpetersäure zerfiel sie zu einem gelblichen, in Schwefelsäure schwärzlichen Brei, selbst in nicht sehr verdünnter Aetznatronlauge löste sie sich nur langsam und nicht reichlich auf, die Auflösung war grünlich gefärbt, mit Säuren versetzt, schied sich aus der Auflösung ein graugrüner pulverförmiger Stoff, der in der Flamme sich entzündete, mit kleiner, schnell verlöschender Flamme brannte und eine erdige Asche hinterliess.

Diese Substanz möchte wohl als eine Abänderung des *Fibrins* anzusehen sein.

Der *breiartige Inhalt der Gallenblase* ist demnach zusammengesetzt aus:

Speichelstoff, mit phosphorsaurem und schwefelsaurem Kali;

Fällt und der Niederschlag war wohl blassgelb, wurde a[illegible] durch den Ammoniak vollkommen weiss.

Aus Vorsicht prüfte ich jedoch die Flüssigkeit zuletzt [illegible] einer Auflösung von kleesaurem Kaliumoxyd, und zu meine[m] Erstaunen entstand abermals ein weisser Niederschlag, welch[er] sich bei der Untersuchung als kleesaures Calciumoxyd bewähr[te] und somit die Gegenwart des Kalks in der Chromsäure erwie[s].

Die goldgelbe Flüssigkeit wurde daher bei gelinder Hit[ze] zur Hälfte abgeraucht und der freiwilligen Krystallisation übe[r]lassen. Nach einigen Monaten fand ich zu meinem grösst[en] Erstaunen zwar die Wände des Krystallisirgefässes mit ein[er] blumenkohl-ähnlichen Efflorescenz von Chromoxydulhydrat übe[r]zogen, aber am Grunde der Schale zwei deutlich ausg[e]sprochene Salze krystallisirt, von denen das eine blassgelb [in] feinen nadelförmigen Krystallen, das andere aber morgenro[th] und in schönen, obwohl kleinen aber doch scharf ausgesprochenen, 6seitigen Tafeln krystallisirt war; jedoch beide gemengt [mit] grünem Chromoxydulhydrat.

Da die gemeinschaftliche Krystallisation beider Salze [so] wie auch ihre charakteristischen Farben gänzlich mit den übr[i]gen chromsauren Salzen übereinstimmend waren, so konn[te] ich nichts anderes vermuthen, als dass die Kleesäure dem chromsauren Calciumoxyd nur einen Antheil der Basis entzogen hab[en] könne, und dass somit die nach Hrn. Prof. Mainbour[g] dargestellte Chromsäure saures chromsaures Calciumoxyd se[i], welches durch die Krystallisation gerade so wie alle übrig[en] auflöslichen chromsauren Salze in ein saures, und ein basisch[es] Salz und Chromoxydulhydrat zerfalle.

Ich erklärte somit das morgenrothe Salz für saures, d[as] gelbe aber für basisch chromsaures Calciumoxyd, und nahm m[ir] die Freiheit, diese beiden Salze der im Jahre 1832 hier a[n]wesenden Versammlung deutscher Naturforscher und Aerz[te] um so mehr zur Prüfung vorzulegen, als bis dahin die Ex[i]stenz des sauren chromsauren Calciumoxyds noch unbekan[nt] war.

Da, wie ich oben erwähnte, die beiden Salze nicht nu[r] unter einander krystallisirt, sondern auch mechanisch mit Chromoxydulhydrat verunreinigt waren, so suchte ich sie nun durc[h] wiederholtes Umkrystallisiren von einander zu trennen und iso[-]

lirt darzustellen; ich wendete aber vergebens alle mir bekannten Auflösmittel an, und musste zuletzt das Wasser als das beste hiezu geeignete Agens erkennen. Durch oft wiederholtes Auflösen und freiwilliges Abdampfen gelang es mir endlich, diese beiden Salze so ziemlich zu reinigen; doch absolut frei von jeder fremden Beimischung war ich sie nicht im Stande zu erhalten, weil beide Salze während der Krystallisation sich stets zum Theil wieder zersetzen; und zwar entsteht in der Auflösung des sauren Salzes fast ununterbrochen das basische Salz nebst der, weiter unten angeführten, olivengrünen Efflorescenz, und die Auflösung des gelben Salzes efflorescirt so ungemein viel Chromoxydulhydrat in olivengrünen, moosähnlichen Verzweigungen mit rothen Endspitzen, dass es ein wahres Vergnügen ist, diese Auswitterung im feuchten Zustande zu betrachten. Indessen erhielt ich dennoch durch mühsames Aussuchen einzelne kleine Kryställchen beider Salze, aber in so geringer Menge, dass ich keine Analyse derselben zu unternehmen im Stande bin, und mich bloss darauf beschränken muss, einige Eigenschaften dieser beiden Körper anzugeben.

a) Das gelbe Salz.

Dieses Salz ist schon im kalten Wasser ungemein leicht mit goldgelber Farbe *) auflöslich, reagirt alkalisch, besitzt sehr wenig Geschmack, und wird durch Zusatz von kleesaurem Kaliumoxyd weiss getrübt, welcher Niederschlag sich ganz wie kleesaures Calciumoxyd verhält.

Der freiwilligen Verdampfung überlassen, krystallisirt es äusserst schwierig zu kleinen undeutlichen büschelförmigen Aggregaten, wird an der Luft leicht trocken, und wandelt sich sehr bald in ein bräunlich-weisses Pulver um, ganz von der Farbe des calcinirten Eisenvitriols. Es ist fast geschmacklos, und löst sich selbst im kalten Wasser wieder sehr leicht zu einer goldgelben Flüssigkeit auf.

b) Die morgenrothen Krystalle.

Diese Substanz krystallisirt in morgenrothen, deutlich ausgesprochenen Gruppen von 6seitigen Tafeln, deren Krystallform

*) Unter Rücklassung eines weisslichen Niederschlages.

wegen ihrer Kleinheit nicht bestimmt werden konnte, welche jedoch die grösste Aehnlichkeit mit den Krystallen des salzsauren Baryumoxyds zu besitzen scheinen. Der Geschmack derselben ist schwach säuerlich, dabei kühlend und dem Salpeter ähnlich, es löst sich äusserst leicht in kaltem Wasser mit rothgelber Farbe auf, und reagirt stark sauer.

In einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, entweicht etwas Feuchtigkeit, das Salz beginnt ruhig zu schmelzen und gesteht zu einer braunen Masse, die sich in siedendem Wasser mit Rücklassung eines olivengrünen Pulvers (Chromoxydulhydrat?) zu einer goldgelben Flüssigkeit auflöset, die noch immer stark sauer reagirt. Die Auflösung des ungeglühten Salzes giebt weder mit kleesaurem Kaliumoxyd, noch mit basisch-carbonsaurem Ammoniak selbst nach 24 Stunden die geringste Trübung.

Wegen dieser letztern zu meinem Erstaunen hervorgegangenen Reaktionen bin ich daher gezwungen, die den rothen Krystallen bereits beigelegte Benennung als *saures chromsaures Calciumoxyd* hiermit öffentlich zu reklamiren und offenherzig zu gestehen: dass ich mir die Zusammensetzung dieses Körpers nicht zu erklären im Stande bin. Denn da nach Hrn. H. Rose *) die Chromsäure sich in einer geringen Menge Wasser zu einer dunkelbraunen, die von mir erzeugten Krystalle aber zu einer rothgelben Flüssigkeit auflösen, überdiess diese Säure sich nach seiner Angabe in Alkohol leicht auflöset, was mit diesen rothen Krystallen nicht der Fall ist, so kann ich selbe um so weniger für reine Chromsäure halten, als die von mir dargestellte Substanz in einem kleinen Platintiegel stark roth geglüht wohl grünes Chromoxydul absetzt, aber mit der früher erwähnten braunen Masse bedeckt bleibt, welche letztere sich wieder leicht in Wasser mit gelber Farbe auflöst.

Ich habe im vergangenen Herbste den Hrn. Prof. H. Rose bei seinem Hiersein etwas von diesen rothen Krystallen übergeben, und das chemische Publikum darf hoffen, durch diesen ausgezeichneten Chemiker Aufschluss über die Natur derselben zu erhalten.

*) Dessen Handbuch der analytischen Chemie 3. Aufl. S. 274.

Ueber Darstellung der Mangansäure.

Von

Dr. J. R. Joss.

unternahm vor einiger Zeit die Darstellung dieser Säure
von Fromherz angegebenen Methode, indem ich
lpetersauren Baryt mit 1 Thl. Manganhyperoxyd innig
in einen glühenden Tiegel eintrug. Das Pulver fing
an zu schmelzen, floss später unter Entwicklung von
ren Dämpfen wie Wasser und trocknete endlich zu
ern Masse ein, die erkaltet blasig und grünlichgelb
wurde ganz fein zerrieben mit 25 Thl. Wasser zum
n Pulver geschlemmt und durch die anhaltend be-
issigkeit während einer Stunde Kohlensäure geleitet.
erschlag veränderte sich jedoch nicht im Geringsten,
ehielt stets seine ursprüngliche Farbe.

abgesetzte Flüssigkeit wurde filtrirt, und das wasser-
rat zur Hälfte eingekocht, wobei es sich etwas trübte.
Erkalten wurde die Flüssigkeit abermals filtrirt und
der Untersuchung, dass sie nicht im geringsten sauer
mit Schwefelsäure sehr wenig getrübt wurde, und
hmacklos war.

nun zu erfahren, ob vielleicht das Verhältniss unrich-
welches von den beiden Ingredienzien in grösserer
zuwenden sei, schmolz ich zwei neue Mischungen,
eine, welche ich *A* nennen will, aus gleichen Thei-
ersaurem Baryumoxyd und Manganhyperoxyd, die an-
, die durch *B* bezeichnet werden soll, aus 3 Theilen
urem Baryumoxyd und 1 Theil Manganhyperoxyd be-

Mischungen wurden in bedeckten Tiegeln $1/4$ Stunde
geglüht. *A* verpuffte gar nicht und war auch nicht
en, sondern stellte nach dem Erkalten eine grünlicht-
Masse dar. *B* sprühte dagegen sehr stark, stieg
empor, fiel später, schmolz sehr gut, war nach dem
apfelgrün, porös, folglich leicht zerreiblich, und lie-
hdem es fein zerrieben wurde, ein Pulver von pracht-
omgrüner Farbe.

wurde befeuchtet äusserst fein abgerieben, in 25 Thei-

len Wasser suspendirt, und in diese Flüssigkeit Carbonsäure geleitet, und zwar durch mehr als 2 Stunden unter stetem Umrühren. Das Pulver veränderte sehr bald seine Farbe und wurd nach und nach grünlichbraun, die Flüssigkeit aber röthete sic in eben dem Maasse immer mehr und mehr, und besass nach er folgter Ruhe eine herrliche dunkelblaue Farbe, welche an de Kanten schön roth-violett erschien; sie wurde dekantirt, fi trirt, eine Stunde gekocht, erkaltet und durch Filtration vo dem abgesetzten Manganhyperoxyd getrennt. Die Flüssigke röthete das Lakmuspapier erst schwach und bleichte es dan mit verdünnter Schwefelsäure entstand gar keine Trübun also ein Beweis, dass kein Baryumoxyd in der Flüssigkeit en halten war.

Die ausgeschiedene Säure, welche eine orseille-blaue Far von ungemeiner Schönheit und Pracht besass, wurde äusser vorsichtig concentrirt, wobei sich demungeachtet wieder Ma ganhyperoxyd absetzte, durch Asbestpapier filtrirt und einem vollgefüllten Fläschchen aufbewahrt. Die Flüssigk trübte sich zwar nach einigen Tagen, und setzte ein ro Pulver von der Farbe der Cochenille ab, jedoch bis jetzt (ist bereits nach 9 Monaten) kann ich noch keine Spur de Krystallisation an dieser Säure bemerken.

---

7) *Ueber das Filtriren leicht zersetzbar Körper,*

von

Dr. J. R. Joss.

Um Substanzen zu filtriren, welche in Berührung mit ganischen Stoffen sich so ausserordentlich leicht oxydiren, z. B. Chromsäure, Mangansäure oder manche Jodpräparate, diene ich mich schon seit vielen Jahren mit dem glücklic Erfolge eines Filters von Asbestpapier. Das gebrauchte reinige ich von flüchtigen Substanzen durch Glühen, von fe beständigen aber durch verdünnte Säuren. Bei etwas grö Quantitäten der zu filtrirenden Flüssigkeit wende ich einen trichter an, dessen Oeffnung ich durch einige grössere Gl

verschliesse und dann mit einer dichten Lage von zer-
Asbest bedecke.

8) Brünirung der Gewehrläufe.

n empfiehlt hiezu eine Auflösung von 1 Thl. Kupfer-
n 4 Theilen destillirten Wasser mit ⅓ eisenhaltigem
läther als weniger angreifend und dauerhaft. Man
den Lauf mittelst eines Schwammes, lässt ihn trocknen,
Stellen, welche unverändert bleiben, zu berücksichtigen.
nigen Stunden benetzt man den ockergelben Lauf mit
indem man das aufgeweichte Oxyd über den ganzen
rtheilt und stellt diesen abermals zum Trocknen an die
ind nun noch einige unveränderte Stellen sichtbar und
ie sich durch Wiederholung des letztern Verfahrens
ydiren, so betupft man sie mit obiger Beize und ver-
ch dem Trocknen das gebildete Oxyd mit Wasser. Ist
ganze Lauf mit Ocker überzogen, so wäscht man ihn
sser, wodurch das überflüssige Oxyd abgespült wird,
und reibt ihn mit Fliesspapier ab, glättet dann mit
arten Holze und überzieht ihn mit einer Lage mit
e gekochtem Oel. Nach dem Trocknen desselben trägt
Politur auf. Gemeinnützige Preussische Handels und
zeitung 1834. No. 2.

thode zur Prüfung der käuflichen Blei-glätte.

Ledoyen schlägt folgendes Verfahren zur Prüfung
lichen Bleiglätte statt des gewöhnlichen von Boutron-
rd vor, indem durch dasselbe Spuren von Eisen und
entdeckt werden können, welche der Untersuchung auf
wöhnlichen Wege entgehen. Das Verfahren besteht in
em: Man reibt 2 Grammen feingepulverte Bleiglätte
Grammen Schwefelsäure, die man mit den 11 bis 12fa-
res Gewichts verdünnt hat, zusammen, und lässt sie
de lang unter öfterem Umrühren darauf wirken. Man
ann die Flüssigkeit ab und prüft sie mit Kaliumeisen-

Hr. Ledoyen hat die englische, französische und deutsche Glätte genau untersucht und dieser Probe unterworfen.

Alle englische Glättsorten lieferten eine Flüssigkeit, in welcher das Kaliumeisenscyanür einen lebhaft blauen Niederschlag gab, es fand sich aber kein Kupfer darin. Die deutsche Glätte zeigte einen veränderlichen Kupfer- und Eisengehalt, die von mattem Ansehen enthielt im allgemeinen das meiste Kupfer. Wenn man der Probflüssigkeit das Kaliumeisenscyanür zusetzt, geht sie zuerst in Kastanienbraun und dann in Blau über, und dies geschieht um so schneller, je mehr die Glätte Eisen enthält; die Intensität jeder Farbe hängt übrigens von der Menge der fremden Metalle ab.

Die französische Glätte unterscheidet sich von der deutschen nur wenig, doch sind die Blättchen derselben meist kleiner und glänzender und scheinen weniger Kupfer zu enthalten. Eine Glättesorte von Clichy-la-Garenne zeigte sich sogar der besten englischen Glätte gleich.

Durch diese Methode lässt sich nun zwar, wie die Herren Charlard und Pelouze bemerken, die Gegenwart kleiner Mengen von Eisen und Kupfer in der Glätte nachweisen, welche fast immer in der Glätte enthalten sind, es ist jedoch unmöglich, dieselben quantitativ zu bestimmen, was in den meisten Fällen von grösserer Wichtigkeit ist, als die blosse Nachweisung des Vorhandenseins derselben.

Journ. d. pharm. Janvier 1834.

---

eber Brom und Jod.

I.

Zur Geschichte des Broms,

von

Dr. J. R. Joss,

enten der speciellen technischen Chemie am k. k. polytech-
nischen Institute in Wien.

, laut meinem Tagebuche, am 3. Januar 1826 aus
ngarischem grauen Steinsalz und 8 Pfd. 11½ Loth
er rauchender Schwefelsäure, durch 6 Pfd. Wasser
, Salzsäure bereitete, bemerkte ich zu meinem gröss-
unen eine Erscheinung, welche mir noch niemals, ob-
seit 28 Jahren mehrere hundert Zentner dieser Säure
atte, vorgekommen war *).

Vorschlagwasser der ersten, an den Ballon und die
tsflasche angereiheten, Woulf'schen Flasche wurde näm-
rend der Absorbtion des salzsauren Gases dunkelgelb;
or sich diese Färbung bald, und die Flüssigkeit wurde
asserklar; aber die Färbung theilte sich nun der darauf
Flasche mit, verschwand aber auch aus dieser schnell,
festirte sich endlich in der vierten Flasche (die Sicher-

dem dieser Aufsatz schön lange geschrieben war, fand ich
Tagebuche am 18. Februar 1824 bei Gelegenheit der Be-
on Salzsäure eine Anmerkung von folgendem Inhalte: *Die*
iten der Woulf'schen Flaschen wurden während der De-
ganz roth von Selen!, welche Röthung aber bei fortge-
estillation wieder verschwand. Also schon damals sah ich
und ich bin vollkommen überzeugt, dass auch andere Che-
esen Körper bei solchen Gelegenheiten schon früher be-

heitsflasche mitgerechnet), deren Vorschlagwasser am Ende so rothgelb wurde, wie frisches, durch unmittelbare Zusammensetzung bereitetes Königswasser.

Da sich überdiess nach vollbrachter Operation im Retortengewölbe ein Anflug befand, welcher röthlich und gegen den Hals zu gelb war, so konnte ich keine andere Vermuthung hegen, als dass sowohl dieser Sublimat, wie auch die rothe Färbung der Säure von dem in der Schwefelsäure enthaltenen Selen herrühren müsse; nur kam mir der Umstand sonderbar vor: dass die gefärbte Salzsäure ganz klar war, keineswegs die rothe Nüancirung des Selens, sondern eine der salpetrigen Säure täuschend ähnliche Farbe zeigte, und dass diese Flüssigkeit, selbst nach einem Zeitraume von fünfzehn Monaten, noch immer ihre intensive Farbe besass und keine Spur von rothem Selen abgesetzt hatte.

Am 19. April 1827 bereitete ich abermals ganz auf dieselbe Weise, und aus demselben Material verdünnte Salzsäure; nur wurde diessmal statt brauner rauchender, weisse Schwefelsäure angewendet. Ich bemerkte sehr bald zu meinem innigsten Vergnügen die abermalige gelbe Färbung des Vorschlagwassers der zweiten Woulf'schen Flasche, wobei der über der Flüssigkeit gebliebene Raum derselben ganz mit rothen Dämpfen erfüllt wurde, welche vom salpetersauren Gase nicht zu unterscheiden waren.

Nach Verlauf einer halben Stunde, als diese Flasche durch die Absorbtion des salzsauren Gases sehr erwärmt wurde, entfärbte sich die Flüssigkeit fast gänzlich; dagegen aber fing das Vorschlagwasser der nachfolgenden Flasche an gelb zu werden, ohne dass jedoch rothe Dämpfe sichtbar geworden wären. Da mit dieser Flasche noch eine dritte zur vollkommenen Absorbtion des entweichenden salzsauren Gases verbunden war, so lutirte ich nun schnell an letztere noch eine vierte kleinere Flasche an, in welcher ich eine schwache Auflösung von basisch carbonsaurem Sodiumoxyd vorschlug, um diese flüchtige Substanz, deren Natur ich nun aus der Entdeckung Balard's fast mit Sicherheit erschliessen konnte, falls sie etwa bis in die vierte Flasche gelangen sollte, zu fixiren.

Meine Vorsicht war aber unnöthig; denn die Flüssigkeit

eiten Flasche blieb permanent gelb, und schon in der Flasche fand fast gar keine Färbung mehr statt.

ch vollendeter Operation war das angesammelte Destil- Ballon stark braun, das Sperrwasser der Sicherheits- schwach gelb; die Säure in der darauf folgenden er- asche, welche sich beim Aufange der Operation zuerst hatte, fast wasserklar, und die Flüssigkeit in der Flasche, wie schon früher bemerkt wurde, bleibend

ich mit vollem Rechte vermuthen konnte, das von Ba- tdeckte Brom bei diesen Arbeiten gesehen und erhalten en; so war meine natürliche Schlussfolge: dass dieser örper im Steinsalze enthalten gewesen, und wegen sei- ichtigkeit bei der Destillation in die Vorschlagwässer angen sein müsse.

in sehnlichster Wunsch war nun, das Brom aus diesen ungen isolirt darzustellen, und ich unternahm in die- sicht folgende wenige Versuche, zu deren Ausführung h aber der, im Jahre 1826 erhaltenen Flüssigkeit be- weil ich aus der schwächern Farbe der zuletzt erhal- äure mit Recht vermuthete, dass in dem, zum erstern e angewendeten, Steinsalze der Bromgehalt weit be- her gewesen sein müsse als in dem im Jahre 1827 hten.

Erster Versuch.

n Theil der rothen Salzsäure wurde kalt und sehr vor- mit reinem basisch-carbonsaurem Sodiumoxyd gesätti- urch die vollkommen neutrale und fast ungefärbte Salz- wurde oxydirt salzsaures Gas (Chlorgas) durchgeleitet; dadurch stark gelb gefärbte Flüssigkeit dann mit Schwe- geschüttelt, welcher ihr die Farbe grösstentheils, aber ollkommen entzog; denn die Salzlauge wurde durch die ung nicht wasserklar, sondern behielt eine schwach lbe Färbung. Sie wurde durch mehrere Monate der igen Verdunstung überlassen, und lieferte mehrere Kry- ionen von Kochsalz; die zuletzt davon getrennte Mut- e war gelblich, roch stark nach Salzsäure oder Brom, reagirte sehr sauer.

Die Lauge wurde nun neuerdings genau neutralisirt, und bei gelinder Hitze abgedampft; nach einigen Tagen wurde sie grünlich, hatte an der Oberfläche ein Häutchen wie Kalkwasser, und ein grünlichtes Sediment abgesetzt, ganz dem carbonsauren Nickeloxydhydrat ähnlich.

Die filtrirte Flüssigkeit lieferte nun durch fortgesetztes Abdampfen blassgrüne gefärbte Krystalle, welche, vorläufig untersucht, weder einen Metall- noch Brom-Gehalt zeigten*).

Der oben erwähnte gelb gefärbte Aether wurde durch Kaliumoxydlauge entfärbt; aber das dadurch erhaltene Salz gab, mit Manganhyperoxyd und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, keine Spur von Bromdämpfen.

Zweiter Versuch.

Da sich bei dem vorigen Versuche das Brom wahrscheinlich mit der Carbonsäure verflüchtiget hatte, so wurde bei diesem zweiten ein Theil der rothen Salzsäure durch Hitze in eine Auflösung von basisch-carbonsaurem Sodiumoxyd geleitet; die noch alkalisch reagirende Flüssigkeit mit verdünnter reiner Salzsäure vollkommen neutralisirt, und dann wie früher mit oxydirt salzsaurem Gas und Aether behandelt. Aber auch bei diesem Versuche schien sich das Brom mit der Carbonsäure verflüchtigt zu haben; denn ich fand auch in dieser Salzlauge keine Spur von Brom.

Dritter Versuch.

Dieser wurde ganz wie der vorhergehende ausgeführt, jedoch mit der Abänderung, dass zur Absorbtion der mit Brom geschwängerten salzsauren Dämpfe Sodiumoxydlauge vorgeschlagen wurde.

Dieses Verfahren führte mich zum erwünschten Ziel; denn die mit oxydirt salzsaurem Gas behandelte Salzauflösung wurde intensiv roth, der damit geschüttelte Aether färbte sich hya-

*) Die Analyse dieses Salzes konnte ich bis jetzt noch nicht vornehmen, ich werde sie aber nachträglich liefern. Vorläufig muss ich bemerken, dass ich schon vor einigen Jahren selenige Säure, und namentlich erst vor kurzem schwefelsaures Lithiumoxyd erzeugte, welche beide eben die grünliche Färbung besitzen, wie das oben erwähnte Kochsalz, ohne die geringtse Reaction auf Metalle zu zeigen.

oth, und lieferte, mit Kaliumoxyd versetzt, eine weisse
asse, welche nicht nur deutlich ausgesprochene Krystalle
Bromkalium und bromsaurem Kaliumoxyd lieferte, son-
auch, mit Manganhyperoxyd und concentrirter Schwefel-
erhitzt, häufige Dämpfe von Brom entwickelte.

ller meiner Bemühungen ungeachtet konnte ich aber kein
lz derselben Art mehr ausfindig machen, welches Brom
en hätte; denn alle Versuche, welche ich mit verschie-
Proben desselben unternahm, waren ohne Erfolg.

Venigstens schmeichle ich mir, durch diese Thatsache die
senheit des Broms in manchen Arten von Steinsalz er-
zu haben, und fordere schliesslich alle Chemiker freund-
ichst auf, diese von mir neu entdeckte Fundgrube des
einer besondern Aufmerksamkeit um so mehr zu wür-
als der verewigte Hermbstädt bei seinen Untersuch-
kein Brom im Küchensalze auffinden konnte.

II.

ber eine neue Methode Jodwasserstoff-säure zu bereiten,

von

Dr. J. R. Joss.

---

nter allen Methoden, diese Säure zu bereiten, ist wohl jene
n practischen Gebrauch am geeignetsten, bei welcher man
bgeriebenes Jod in Wasser vertheilt, und so lange gas-
es Schwefelhydrogen durch die Flüssigkeit einströmen
bis alles Jod in Jodwasserstoffsäure umgewandelt wor-
t.

ine Verbesserung dieser Methode besteht darin, dass
ie schon mit Schwefelhydrogen geschwängerte Flüssig-
uf fein zertheiltes Jod in einen Mörser giesst, und sie
gut abreibt; wodurch jodhaltige Hydriodsäure entsteht,
e man nun neuerdings der Einwirkung des Schwefel-
gens unterwirft. Wird dieses Verfahren während der

Operation ununterbrochen wiederholt, so geht die Bildung der Jodwasserstoffsäure ungemein rasch von statten; man muss jedoch eingestehen: dass dieses Reiben die physische Kraft des Arbeiters sehr in Anspruch nimmt, weil sich die Masse zusammenballt und nur durch starkes Drücken die Einwirkung befördert werden kann. Ueberdiess verliert man, es möge nun die ältere oder die neuere Methode angewendet werden, bei dieser Verfahrungsart immer einen Theil des Jods, welches mit dem, durch die Zersetzung des Schwefelhydrogens ausgeschiedenen, Schwefel in Verbindung tritt, und sich als Jodschwefel theils am Boden des Gefässes, theils an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt.

Ich habe, um die Arbeit abzukürzen, eine andere Methode, diese Säure zu erzeugen, versucht, und sie lieferte mir ein so gelungenes Resultat, dass ich dieselbe seit dieser Zeit fortwährend mit vielem Vortheile benutze. Sie besteht in Folgendem.

Ich übergiesse fein vertheiltes käufliches Jod in einem hohen Cylinderglase, oder noch besser in einer Flasche, mit Wasser, und setze nun unter starkem Rühren oder heftigem Umschütteln so lange fein granulirtes, oder gefeiltes metallisches Blei hinzu, bis aller Geruch nach Jod verschwunden, und die Flüssigkeit wasserklar geworden ist.

Durch diese Flüssigkeit lasse ich nun unter öfterem Umrühren so lange Schwefelhydrogengas strömen, bis alles entstandene Jodblei zerlegt ist, dekantire die schnell sich klärende Flüssigkeit in einen bereits vorgerichteten Destillirapparat, und concentrire die Säure bei gelinder Hitze, während ununterbrochen Hydrogengas durch den Apparat geleitet wird. Dass das Granuliren des Bleies nicht in mit Kreide ausgeschmierten Büchsen, sondern in reinen Trögen geschehen müsse, versteht sich übrigens von selbst, weil sonst die Säure mit Jodcalcium verunreinigt würde.

Was endlich die Quantität des hinzuzufügenden Bleies anbelangt, so lässt sich diese nicht ganz genau bestimmen, weil die ungleiche Verkleinerung dieses Metalles, besonders in dem Zustande der Feilspäne, die Einwirkung beider Substanzen gar sehr beeinträchtiget. Uebrigens habe ich das Verhältniss von 60 Theilen Blei zu 40 Theilen Jod für das beste befunden: selten jedoch bediente ich mich bei dieser Operation der Wage

s Gewichtes, weil bei dem Umstande, dass ein Ueber-
des ohnehin so wohlfeilen Bleies zur vollkommenen
der Hydrojodsäure äusserst nützlich einwirket, jede
he Abwägung ganz unnöthig und überflüssig wird.
enn der Apparat zur Entwicklung des Schwefelhydro-
s bereits vorgerichtet ist, so kann man binnen einer
Stunde diese Säure im verdünnten Zustande in grossen
ten erzeugen.

III.

Ueber krystallisirtes Jod,

von

Dr. J. R. Joss.

s das Jod eine sehr grosse Fähigkeit zur Krystallisa-
sitze, ist eine bekannte Thatsache; denn man bemerkt
usgezeichnete Eigenschaft nicht allein bei jeder Subli-
desselben, sondern man findet sogar in mehreren Labo-
diesen merkwürdigen Körper in ausgezeichnet deut-
jedoch nur kleinen aufsublimirten Krystallen aufbewahrt.
rch einen Zufall glückte es mir schon vor mehr als
hren, das Jod in ungewöhnlich grossen und sehr scharf
rochenen Krystallen zu erhalten, welche ich im Herbste
flossenen Jahres der chemischen Section der deutschen
rscher und Aerzte zu Wien vorzulegen die Ehre hatte.
e Entstehung dieser ungewöhnlichen Krystalle ist zu in-
t, als dass ich nicht darüber einige Worte sagen sollte,
rs da dadurch der Weg zur Gewinnung derselben ge-
ird.

s ich mich nämlich im Jahre 1822 mit einer chemischen
chung des Jods beschäftigte, bereitete ich mir eine grosse
t Jodwasserstoffsäure, welche ich in einer nicht ganz
verschlossenen Flasche (was ich jedoch erst nach Jah-
merkte) aufbewahrte, wobei Letztere durch die öftere
dung der Säure nach einiger Zeit mit dieser Flüs-
nur halb gefüllt blieb.

mit Wasser bis zum Kochen erhitzt, die Flüssigkeit abgies und erkalten lässt. Filtrirt man dann eine solche Flüssigke so belegt sich die ganze innere Fläche des Filtrums dergesta mit diesen Krystallen, dass sie nach dem Trocknen ganz wi mit Gold überzogen aussieht.

Die Krystallform ist eine sechsseitige Tafel, genau v derselben Gestalt wie beim Chlorbaryum.

Ich glaubte, dass diese Krystalle vielleicht für die Mahler kunst eine Anwendung finden könnten, und liess damit eine Versuch anstellen, allein ohne Erfolg; denn durch das Abreibe mit einem Verdickungsmittel verlieren diese Krystalle ihre gold glänzende Farbe, welche mithin nur durch das reflektirte Lic entstehen muss, was der Umstand noch mehr bestätigt, das diese Krystalle unter einem Mikroskop ganz durchsichtig un fast wasserklar erscheinen.

Alkalimetalle.

I.

…er die Darstellung des Lithiumoxydes,

von

Dr. J. R. Joss,

…en der speciellen technischen Chemie am k. k. polytechn. Institute in Wien.

…e schwierig und langweilig die Darstellung des Lithi-
… von statten geht, ist wohl jedem praktischen Chemi-
…nnt; weil die Eigenschaften dieses Oxydes selbst auf
…heit des Präparates, und eben so auch auf die Arbeits-
…störend einwirken. Zudem kommen die lithionhalti-
…lien nicht gar häufig in der Natur vor, und ihre Aufschlies-
…ch salpetersaures oder carbonsaures Baryumoxyd legt dem
…so viele Hindernisse in den Weg, dass die Darstellung grös-
…engen dieses seltenen alkalischen Körpers so lange ein
… Wunsch bleiben wird, als es nicht gelingen wird, die
… des Lithiumoxydes auf andern Wegen und wohlfeiler
…elligen zu können.

…ten diese letztern Bedingungen aber auch erreicht wer-
…hat man noch immer mit einem Uebel bei dieser Ar-
…kämpfen, welches aus der früher erwähnten Eigen-
…es Lithiumoxydes entspringt, auf mehrere Metalle höchst
…n einzuwirken, wodurch man in der Wahl der zu die-
…uchen tauglichen Gefässe in grosse Verlegenheit kommt.
…n Chemiker stehen nämlich zu dieser Absicht bekannt-
…s Tiegel und Pfannen aus Silber oder Platin zu Ge-
…ider aber werden, wie die Erfahrung lehrt, beide Me-
…sserst stark vom Lithiumoxyd in der Glühhitze ange-
… und machen somit, abgesehen von der Verunreinigung
…duktes, die Darstellung desselben in etwas grössern

Quantitäten schon dadurch beschwerlich, weil man einerseit
Gefässe aus diesen kostbaren Metallen nicht gern der s
heftigen Einwirkung und Abnützung aussetzt, andrerseits selb
auch in einem Laboratorium äusserst selten in einer solche
Grösse vorgefunden werden, um bedeutendere Mengen der
Rede stehenden Fossilien auf einmal darin behandeln zu könn

Ein einziger Weg bleibt daher übrig, um jenen Schwi
rigkeiten auszuweichen, und dieser besteht in der Aufschlie
sung lithionhaltiger Mineralien durch concentrirte Schwef
säure. Allein nicht alle lassen sich bekanntlich auf diese We
zersetzen, sondern nur wenige, und unter diesen nimmt w
der in den österreichischen Provinzen so häufig vorkomme
Lepidolith den ersten Rang ein, aus welchem Grunde er a
am vortheilhaftesten zur Gewinnung des Lithiumoxydes v
wendet werden kann.

Da mir die Darstellung einer grössern Menge basis
carbonsauren Lithiumoxydes zur Erzeugung der übrigen
thiumoxydverbindungen sehr wünschenswerth war, so besch
ich eine ansehnliche Menge Lepidoliths dazu in Arbeit zu
men, und wählte die sehr bedeutende Quantität von 25 ös
reichischen Pfunden des in Mähren häufig vorkomme
Fossils.

Ich liess ihn natürlich zuerst schlemmen, trocknen
wollte nun guten Muths zur Arbeit schreiten. Allein
bei dem Beginnen derselben, stiess ich auf grosse Schw
keiten: denn ich war in der Wahl der Geräthe verlegen
so grosse Massen mit concentrirter Schwefelsäure zu beh

Gläserne Retorten konnte ich auf keine Weise dazu
wenden; weil mir aus frühern Erfahrungen bekannt war,
selbe beim fortgesetzten Glühen, um die überschüssige Sc
felsäure zu verjagen, entweder zerspringen, oder gar sc
zen; auch war mir die gegen 50 Pfd. schwere Masse z
sehnlich, um die Zersetzung derselben in gläsernen Ge
zu bewerkstelligen.

Metallene Gefässe waren gar nicht zu gebrauchen; e
mir daher nichts übrig, als mir kapellenähnliche Schale
feuerfestem Thon machen zu lassen, sie dann noch von
mit Kapselthon zu beschlagen, und die Aufschliessung de
pidoliths in selben zu versuchen.

Versuch entsprach [illegible]

[illegible]

vermeidlich wird, wie mir dieses ein einziges Mal im Verlauf dieser Arbeit widerfuhr.

Diese Masse von Flüssigkeit (denn sie betrug über 100 Maass) wurde nun durch Abdampfung concentrirt *), zur Trockenheit gebracht, wieder in Wasser aufgelöst und mit Ammoniak bis zum Ueberschusse versetzt. Der voluminöse Niederschlag war blendend weiss, wodurch die Abwesenheit von Eisenoxyd im angewendeten Lepidolith erwiesen war; er wurde durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt und so lange mit Wasser ausgesüsst, bis dasselbe geschmacklos ablief.

Die beim Filtriren zuerst erhaltene Flüssigkeit, so wie alle Absüsswässer des Alumniumoxydhydrates wurden vereinigt durch Abdampfen concentrirt, und diese Salzlauge zur vollkommenen Trockenheit gebracht.

Die Salzmasse wurde nun im fein gepülverten Zustand einer Sublimation bei heftiger Glühhitze unterworfen, um das neu erzeugte schwefelsaure Ammoniak zu trennen. Nach vollbrachter Operation wurden die gläsernen Kolben zerschlagen, die ausserordentlich gut geschmolzenen Salzkuchen, welche durchscheinend und weiss waren, in einer grossen Menge Wasser aufgelöst, und zu dieser Auflösung so lange essigsaures Bleioxyd (Bleizucker) hinzugefügt, als noch ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd entstand.

Zuletzt wurde noch Bleizucker im Ueberschusse hinzugethan, die Flüssigkeit durch Filtriren vom Niederschlage getrennt, mit den Absüsswässern des schwefelsauren Bleioxydes vereinigt, und durch Schwefelhydrogen das im Ueberschusse zugesetzte Blei entfernt.

Die ganze Flüssigkeit wurde, um die freie Essigsäure zu beseitigen, bei gelinder Hitze zur Trockenheit gebracht, die trockene Salzmasse neuerdings in Wasser aufgelöst, und durch essigsaures Bariumoxyd die noch in grosser Menge vorhandene Schwefelsäure ausgefällt. Es ist nämlich das, was Hr. Kralovansky bereits vor mehreren Jahren in seiner Abhandlung über das Lithion Seite 32 anführt, vollkommen richtig: das

*) Wobei aus der Flüssigkeit durch Erkalten ein Doppelalaun, aus Kali- und Lithionalaun bestehend, in zollgrossen prächtigen Krystallen anschoss.

nämlich das schwefelsaure Lithiumoxyd (und wahrscheinlich
die anderen schwefelsauren Alkalien) durch essigsaures
... nicht vollkommen zu zerlegen im Stande ist.
... bedurfte zur gänzlichen Zersetzung der noch vorhan-
... schwefelsauren Salze eine ungemein grosse Menge von
...rem Bariumoxyd, ehe ich das gewünschte Ziel er-
...

...zt würden schliesslich sämmtliche Salzauflösungen aber-
...r Trockenheit gebracht, um das nun isolirte Doppelsalz
...igsaurem Kalium- und Lithiumoxyd durch Glühhitze in
...ure Salze zu verwandeln.

...r aber war ich zu der Hauptklippe gelangt, an wel-
...s fernere Gelingen meines Unternehmens gescheitert
...enn ich nicht schon früher, durch einen gleich zu er-
...den Umstand, dieser Klippe glücklich auszuweichen ge-
...te.

...r Zersetzung der erhaltenen essigsauren Salzmasse (über
... betragend) standen mir zwar sowohl silberne als auch
... Tiegel von sehr bedeutender Grösse zu Gebote, den-
...er waren sie, da bekanntlich die zu zersetzende Masse
...r stark aufbläht und äusserst leicht übersteigt, noch viel
..., und würden somit, da ich nur wenige Lothe des
...uf einmal hätte darin ausglühen können, die Arbeit sehr
...t haben.

...h selbst, wenn meine Tiegel zur Aufnahme der ganzen
...e gross genug gewesen wären, hätte ich das Glühen
...onverbindungen, wegen der bekannten zerstörenden Wir-
...desselben auf das Platin, in denselben nicht vornehmen
...

... gleicher Uebelstand tritt auch bei Gefässen aus Silber
... wird noch durch die Schwierigkeit vergrössert: dass
...r bei der zu dieser Operation nöthigen Hitze sehr
...milzt, und das Auslaufen des so seltenen Produktes
...telbaren Folge hat.

...nun endlich Tiegel aus andern Substanzen z. B. aus
...rzellan, Eisen und dergl. ebenfalls nicht zu diesem
...nwendbar sind, so war ich in der Verlegenheit, ent-
... bereits so weit vorwärts geschrittene Arbeit gänz-
...zugeben, oder das Glühen der Masse in sehr kleinen

Quantitäten mit Aufopferung des mir zu Gebote stehenden Platintiegels vornehmen zu müssen.

Der am hiesigen k. k. polytechnischen Institute angestellte Hr. Prof. Meissner hat bei der ersten Einrichtung beider, an dieser Lehranstalt bestehender, mit kaiserlicher Munificenz ausgestatteter chemischer Laboratorien unter andern auch Schmelztiegel von Kupfer angeschafft, und zwar in der sehr richtigen Voraussetzung: dass sich Substanzen vorfinden könnten, die sich in Gefässen aus diesem Metalle verfertiget, ohne Gefahr einer Verunreinigung, würden behandeln lassen.

Diese Vorsicht wurde jedoch von Vielen für überflüssig und unnöthig gehalten, bis ich mich durch Zufall, eigentlich aber durch Verlegenheit von der richtigen Beurtheilungskraft dieses scharfsinnigen Gelehrten zu überzeugen, und jenen Vorwurf zu entkräftigen, Gelegenheit fand.

Als ich mich nämlich schon vor mehrern Jahren ebenfalls mit der Darstellung der Lithionpräparate beschäftigte, bediente ich mich zum Ausglühen des essigsauren Lithiumoxydes eines vorräthigen Tiegels aus Kupfer; und dieser Versuch entsprach meinen Erwartungen so vollkommen, dass ich die Zersetzung der gegenwärtig in Rede stehenden Salzmasse aus dem Lepidolith gänzlich auf dieselbe Weise vornahm.

Ich liess mir nämlich einen grossen Tiegel von starkem Kupfer verfertigen, brachte die aus essigsaurem Kalium- und Lithiumoxyd bestehende zerflossene Salzmasse in denselben, und trocknete sie zuerst gänzlich ein.

Hierauf stellte ich den Tiegel bedeckt in einen Ofen, umgab ihn mit Kohlen und liess nun denselben so lange glühen, bis das ganze wieder flüssig gewordene Salz unter immerwährendem Aufblähen vollkommen zersetzt war und als ein gut geschmolzener Kuchen sich am Boden des Tiegels befand.

Um mich mit völliger Sicherheit zu überzeugen, ob das Lithionsalz durch längeres Verharren im Tiegel nicht mit Kupfer verunreiniget werden könnte, liess ich das Gefäss eine geraume Zeit ruhig stehen, ohne die Masse aus demselben zu entfernen. Die eintretenden Ferien und die überhäuften Arbeiten beim Beginnen des neuen Cursus begünstigten noch mehr das Resultat meiner Forschung; denn als ich endlich die Auslaugung der Carbonate wirklich vornahm, war bereits ein Zeitraum von meh-

Metallen verflossen. Bei Besichtigung des Tiegels fand
war nahe über der Oberfläche der geschmolzenen Salz-
eine schmale grünliche Salzkruste, welche sich aber sehr
loslösen und herausnehmen liess; sie betrug kaum 10 Grane.
igte sich bei der Untersuchung kupferhaltig.
h wusch nun den Tiegel einigemal mit kaltem Wasser
d löste hernach durch wiederholtes Kochen die Verbin-
von basisch-carbonsaurem Kalium- und Lithiumoxyd auf,
Wasser nicht im geringsten mehr alkalisch reagirte.
uf dem Filter befand sich zuletzt eine ansehnliche Menge
upferoxyd, welches jedoch der Salzmasse nur mechanisch
engt gewesen war; denn etwas von der alkalischen
keit mit einer Säure neutralisirt, zeigte nicht die geringste
in einer Verunreinigung mit Kupfer. Die sämmtlichen durch
uslösen erhaltenen alkalischen Flüssigkeiten wurden nun
m blanken kupfernen Gefäss nach und nach concentrirt
nigemale erkaltet, der Ruhe überlassen. Ich erhielt schon
ese Weise eine bedeutende Menge von basisch-carbon-
Lithiumoxyd, welches sich in weissen rundlichen und
ähnlichen Blättchen am Boden des Gefässes absetzte.
e davon abgegossenen Mutterlaugen wurden schlüsslich
tetem Umrühren zur staubigen Trockenheit gebracht, und
lliche Entfernung des Kaliumoxydsalzes durch wieder-
Schütteln mit kaltem Wasser bewerkstelligt.
ls Nebenumstand bei der Zersetzung der essigsauern
m Kupfertiegel muss ich noch eines Phänomens erwäh-
elches ich bei diesem Verfahren stets zu bemerken Ge-
it fand.
enn man nämlich die Umwandlung des essigsauren Li-
xydes in einem Tiegel von Silber oder Platin bewerkstel-
o brennt, wie bekannt, nach eingetretener Verkohlung die
mit einer schönen rothen Flamme; diese Erscheinung
te ich jedoch niemals bei dem Glühen im Kupfertiegel.
h bin geneigt, die Ursache davon in dem Umstande zu
: dass die innern Wände des Kupfertiegels im glühen-
stande während der Operation das Oxygen der im Ge-
nthaltenen atmosphärischen Luft dergestalt konsumiren,
e mit Flamme begleitete Verbrennung der kohligen Masse
tatt finden kann.

Um jedem Vorwurfe zu begegnen, muss ich freimüthig der Wahrheit gemäss gestehen, dass der kupferne zu dieser Arbeit verwendete Tiegel nicht allein von innen, sondern auch von aussen sehr stark oxydirt, und mit einer ansehnlichen Kruste von Kupferoxyd bedeckt wird. Diese Kruste lässt sich jedoch theils durch gelinde Hammerschläge, theils durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure so vollkommen entfernen, dass der gebrauchte Tiegel, obwohl dünner, wieder das Ansehen eines neuen gewinnt. Bei der Darstellung des Lithiumoxydes aus dem Lepidolith fand ich indessen den Kupfertiegel am Boden, so weit nämlich die geschmolzene Salzmasse reichte, ebenfalls sehr stark angegriffen und voller kleiner Vertiefungen. Ich vermuthe aber, dass diese Einwirkung grösstentheils dem beigemengten Kaliumoxydsalze zuzuschreiben ist, weil ich bei der Zersetzung von reinem essigsauren Lithiumoxyd diese Beschädigung des Tiegels *niemals* bemerkt hatte.

Aus dieser kurzen Darstellung meiner in Anwendung gebrachten Handgriffe gehen somit als Schlussfolge nachstehende Bemerkungen hervor:

1) Die Aufschliessung des Lepidoliths durch concentrirte Schwefelsäure kann ohne Beeinträchtigung der weitern Arbeiten in thönernen Gefässen geschehen.

2) Das Auslaugen der mit Schwefelsäure behandelten Masse lässt sich, ohne die Verunreinigung mit Kupfer befürchten zu dürfen, *in blanken, kupfernen Gefässen* bewerkstelligen.

3) *Das Glühen des essigsauren Lithiumoxydes kann ohne Bedenken in kupfernen Tiegeln geschehen; denn die vollkommen ausgeglühte Masse ist wohl mechanisch mit Kupferoxydtheilchen verunreiniget, keineswegs aber chemisch mit selben verbunden.*

4) Basisch-carbonsaures Lithiumoxyd verhält sich gegen blankes Kupfer ganz indifferent, und lässt sich demnach, ohne eine Verunreinigung befürchten zu dürfen, auf nassem wie auf trocknem Wege in kupfernen Gefässen behandeln.

Sollte aber bei dieser Verfahrungsart auch der kupferne Tiegel gänzlich unbrauchbar werden, so ist dieses nach meinem Dafürhalten bei dem so wohlfeilen Anschaffungspreise eines solchen Geräthes gar nicht der Rede werth, und ich hoffe somit

durch die Bekanntmachung dieser Verfahrungsart die An-
nung des chemischen Publikums erworben zu haben.

II.

Zur Darstellung des Kaliums,

von

Dr. J. R. Joss.

Vor mehreren Jahren, als ich mit der Analyse eines Gra-
beschäftiget war, fand ich beim Verlaufe der Arbeit Ge-
heit, ein Phänomen zu bemerken, welches ich der öffent-
Bekanntmachung werth halte, weil es einerseits vielleicht
viel zur leichtern Gewinnung des Kaliums beitragen kann,
andrerseits einer schon vor dreizehn Jahren vom Hrn. Prof.
ner ausgesprochenen Vermuthung die Bestätigung zu geben
t.

Dieser ausgezeichnete Gelehrte spricht sich nämlich im
Bande seines Handbuches der allgemeinen und technischen
ie, bei Gelegenheit der Anwendung des Kaliumoxydhy-
zum Aufschliessung der Fossilien Seite 48 folgendermaassen
diesen Gegenstand aus:

„Ob aber dabei," (bei dem Glühen der Fossilien mit Ka-
oxydhydrat) „wie man bisher geglaubt hat, blos das Hy-
wasser zersetzt und, während das Hydrogen entweichet,
dessen Oxygen die Oxydation jener Metallgemische be-
wird; oder, ob vielleicht, wie man aus mehreren Um-
den zu schliessen Veranlassung findet, indem das Hydrat-
er davon geht oder zerlegt wird, auch das Kaliumoxyd
eine niedrigere Oxydationsstufe zurücktretend, Oxygen an
Metalle abgiebt und sich gleichzeitig, durch die Anziehung
atmosphärischen Oxygens, immer wieder ergänzt, müssen
ige Erfahrungen lehren."

Es freut mich ungemein, dass ich durch Zufall diese wei-
Erfahrung zu machen Gelegenheit hatte, und dadurch im
e bin, wenigstens in einer Hinsicht die Verdienste dieses

achtungswerthen Schriftstellers zur öffentlichen Anerkennung zu bringen.

Als ich nämlich den geschlemmten Graphit mit der dreifachen Menge Kaliumoxydhydrat im bedeckten Platintiegel schmelzen liess, bemerkte ich bei jeder Oeffnung desselben, als die Masse bereits im Feuerfluss war und nur dunkelroth glühte, kleine und häufige Verpuffungen mit Lichtentwicklung ganz auf dieselbe Weise, wie das Kalium (aus Kaliumoxydhydrat im Kreise der Volta'schen Säule ausgeschieden) in Berührung mit der atmosphärischen Luft verbrennt. So oft ich nun auch die Operation wiederholte, eben so oft traten auch dieselben Erscheinungen ein, aus welchen ich keinen andern Schluss ziehen konnte, als dass das Kaliumoxyd durch Abgabe von Sauerstoff an die Bestandtheile des Graphits zu Kalium reduzirt werde, und beim Oeffnen des Tiegels durch den Zutritt der atmosphärischen Luft unter Lichterscheinung wieder zu Kaliumoxyd verbrenne.

Um mich von der Richtigkeit des so eben Gesagten zu überzeugen, unterwarf ich daher eine Mischung aus Kaliumoxydhydrat und Graphit der nämlichen Operation, liess die Masse erst in Feuerfluss kommen und steigerte dann die Hitze bis zum vollkommenen Weissglühen des Tiegels, wo ich dann, nachdem derselbe sich abgekühlt hatte, beim Untertauchen des Deckels in destillirtem Wasser die Verbrennung des aufsublimirten Kaliums beobachten konnte.

Gestützt auf diese Erfahrung glaube ich somit, dass die Darstellung des Kaliums durch Anwendung von Graphit vielleicht ausserordentlich erleichtert werden könnte, weil die Reduction des Kaliums gemäss meiner Erfahrung schon bei der Rothglühhitze eintritt und mithin nebst Ersparung an Brennmaterial auch die so gewöhnliche Schmelzung des angewendeten Flintenlaufes vermieden würde.

Mehrere Schwierigkeiten sind jedoch hierbei zu berücksichtigen. Die erste derselben bestände vielleicht darin, dass man den Graphit im reinsten Zustande anwenden müsste, weil die sonst in demselben enthaltenen fremdartigen Beimischungen höchst wahrscheinlich zur Verunreinigung des erzeugten Kaliums beitragen dürften. Diese Bedenklichkeit bringt jedoch, wie ich glaube, keine zu grosse Nachtheile herbei, weil das

nene Kalium ohnehin durch eine neue Sublimation gerei-
erden muss.

chwieriger wäre aber ein anderer Umstand zu beseitigen,
r von der Aggregatsform des Graphites selbst herrührt.
nüsste nämlich den Graphit in grössern Stückchen zur
g des Flintenlaufes anwenden, wozu sich wohl am besten
Eugland vorkommende eignen dürfte; leider ist aber
Fossil so selten zu bekommen, dass man auf seine An-
ng Verzicht leisten muss.

en Graphit in Pulverform, wie er gewöhnlich vorkömmt,
brauchen, wäre aber nicht rathsam, weil einestheils die
kelten Gasarten schwieriger entweichen könnten, andrer-
ber das reduzirte Kalium ein Versetzen der Röhre und
das Missglücken der Operation herbeiführen würde.

h muss offenherzig gestehen, dass ich diesen letzt er-
n Umstand bis jetzt noch nicht zu beseitigen im Stande
denn wollte man auch das Graphitpulver durch irgend
ndungsmittel (welches jedoch zur Vermeidung aller
einigung des Kaliums aus einer azotfreien organi-
Substanz bestehen müsste) Zusammenhalt ertheilen, es
rocknen und im gebröckelten Zustande anwenden: so
s noch an der gehörigen Erfahrung, ob durch die ange-
e Hitze das Zwischenmittel nicht seine bindende Kraft
n und das dadurch lose gewordene Graphitpulver selbst
ntenlauf verstopfen würde.

, wie ich bereits früher erwähnte, die Reduction des
s durch Graphit schon bei der Rothglühhitze eintritt: so
ich, dass man bei der Ausführung eines solchen Ver-
dem Flintenlaufe nicht wie gewöhnlich die Form eines
chen S zu geben habe, weil man sonst zur Sublimation
ducirten Kaliums einen zu hohen Hitzgrad anwenden

h bin vielmehr der Meinung, dass der Flintenlauf an der
zulaufenden Oeffnung mit einem sternförmig ausgefeilten
stöpsel, oder allenfalls mit spiralförmig gewundenen Draht-
en zu verlegen, hierauf, so weit er in den Ofen kömmt, mit
trümmern vollzufüllen und endlich nach einer schiefen
ng in dem Ofen zu befestigen wäre, da zu erwarten steht,

dass das reducirte Kalium von selbst in die Vorlage herabfallen werde.

Ich habe diese Darstellungsmethode bis jetzt noch nicht auszuführen Gelegenheit gehabt; aus dieser Ursache bringe ich dieselbe hiermit zur öffentlichen Kenntniss, und lade alle Kunstgenossen zu diessfälligen Versuchen ein, um die Anwendbarkeit dieser meiner Verfahrungsweise näher zu erforschen.

...ur organischen und Agricultur-Chemie.

I.

...nige Bemerkungen über das sogenannte japanische Wachs und dessen Anwendung zur Bereitung von Lichtern,

von

Dr. J. B. Trommsdorff in Erfurt.

...it einigen Jahren kömmt unter dem Namen *japanisches* ...chs eine gelblichweise wachsartige Substanz vor, über de... Herkunft und Beschaffenheit man noch jetzt in Ungewiss... ist. Stammt dieses Wachs aus Japan? ist es ein Pflanzen...hs, oder ist es ein aus thierischen Stoffen erzeugtes Fett...hs? — das sind noch ungelöste Probleme.

Herr Hofrath Buchner in München gab zuerst die öffent... Nachricht, dass dieses Wachs durch den Handel aus ...damerika gebracht werde, bezweifelt aber eben deshalb, dass es ...rünglich aus Japan abstamme; er sagt nämlich: „dass das ...nannte japanische Wachs aus Japan nach Nordamerika ein...hrt werde, wird wohl von nordamerikanischen Kaufleuten ...geben, und von den europäischen mitunter geglaubt; mir ... ist es wahrscheinlicher, dass diese wachsartige Substanz ...ordamerika selbst erzeugt, und nur deshalb mit dem Na... *Cera japonica* getauft werde, um damit den wahren Ur...ng und die Gewinnungsweise zu verstecken. Es fragt sich ...gens noch, ob denn Nordamerika in besonderer Handelsver...ung mit Japan stehe? Erhielten wir dieses Wachs von ... Holländern, so wäre der japanische Ursprung wohl wahr...einlicher, weil der holländische Seehandel mit Japan im ...züglichen Verkehr steht. Wir dürfen also mit grösster Wahr...einlichkeit annehmen, dass, wenn die gedachte wachsähnli... Substanz wirklich japanischen Ursprungs wäre, dieselbe

gewiss schon längst von den Holländern zuerst nach Deutschland eingeführt worden wäre."

Das Raisonnement des Hofr. Buchner hat vieles für sich, doch fragt sich immer noch, ob diese Substanz demungeachtet nicht ein Pflanzenwachs aus einem in Nordamerika vorkommenden Baume, oder ob es wirklich ein Fettwachs sei?

Herr Landerer (jetzt Hofapotheker des Königs Otto in Griechenland) glaubte darzuthun, dass dieses japanische Wachs ganz identisch mit dem Fettwachs sei; doch befriediget seine Arbeit nicht ganz. Indessen stellte auch Herr Müller in Nürnberg einige vergleichende Versuche mit diesem japanischen Wachs, und mit künstlich erzeugtem Fettwachs, mit Bienenwachs und Stearin-Margarinsäure an, welche Herrn Landerers Meinung begünstigen, ohne jedoch die Sache zur gewissen Entscheidung zu bringen. Man findet diese Verhandlungen in Buchners *Repertorium* 44r Bd. S. 1—34.

Fettwachs lässt sich auf verschiedene Art aus thierischen Stoffen erzeugen. Die erste Entdeckung dieser Art wurde schon im Jahre 1786 zu Paris auf dem Kirchhofe *des Innocens* gemacht, wo in einem trocknen Erdreiche viele Leichname sehr gedrängt zusammengeschichtet lagen, die nach mehreren Jahren wieder ausgegraben wurden. Späterhin machte man diese Entdeckung an mehreren Orten, wo entweder mehrere Leichen in einem Grabe beisammen lagen, oder wo sich der Kirchhof in der Nähe eines Flusses befand, oder in einer niedrigen, sumpfigen Gegend lag, so dass das Wasser in die Gräber dringen, und die Einwirkung der Luft auf die Leichen abhalten konnte. Hier verwandeln sich die weichern Theile des Leichnams in eine wachsartige Seife. Scheidet man aus derselben durch Säuren die alkalische Base, das Ammoniak, ab und reiniget durch Auswaschen mit Wasser und Behandlung mit Alkohol die ausgeschiedene Substanz, so erhält man ein *Fettwachs*, welches eine fast weisse Farbe besitzt.

Eine ähnliche Metamorphose erleidet auch mageres Fleisch, wenn man es lange in verdünnte Salpetersäure einweicht, ferner auch, wenn man es lange Zeit in ein fliessendes Wasser hängt. Eine Fabrik einer solchen Fettwachserzeugung soll sich in Bristol in England finden, die auf folgende Art beschrieben worden. In der Nähe eines Flusses ist auf einer morasti-

lle eine Grube angelegt, die stets mit fliessendem Was-
illt ist. Todte Thiere jeder Art werden hineingehängt,
it Rasen, dann mit einer Haube aus Stroh und Reisern
kt, und zum Aus- und Einfluss des Wassers Oeffnun-
assen. Unter günstigen Verhältnissen wird das Fleisch
Zeitraume von mehrern Monaten weiss, und fängt dann
zu werden, und nach zwei Jahren geht die ganze Masse
achs über. Die Thiere werden herausgenommen und
Luft getrocknet. In diesem getrockneten Zustande ver-
et der üble Geruch. Von einem Pferde mittlerer Grösse
60 Pfund Fettwachs erhalten.

Muskelfleisch, in fliessendes Wasser gehängt, sich wirk-
e fette, wachs- oder talgartige Substanz verwandelt, ist aus-
, und durch mehrere Chemiker bestätigt worden; ob aber die
t von der Fabrik zu Bristol gegründet ist, steht noch zu be-
, wenigstens ist zu vermuthen, dass schon längst das Fett-
den Handel würde gebracht worden sein. Vielleicht stellten
Etablissement Schwierigkeiten entgegen, die nicht gut zu
n waren. Der Gegenstand ist aber sehr wichtig und
alle Aufmerksamkeit. Welcher Nutzen könnte nicht
pisten Thieren gezogen werden, wenn sie auf diese
Fettwachs verwandelt würden!

bemerken ist es, dass das Fleisch nur, wenn es sich in
em *Wasser* befindet, in reines Fettwachs verwandelt wird,
r wahrscheinlich keine Ammoniakbildung vor sich geht,
Salze durch das stets erneuerte Wasser ausgelaugt
auch besitzt dann das erzeugte Fettwachs keinen ca-
n Geruch. Wenn hingegen thierische Körper in Grüf-
einander geschichtet bei gehemmtem Luftzutritte, oder
einem stehenden Wasser liegen, so erzeugt sich eine
e, ammoniakalische Fettwachsseife, aus der erst durch
ung mit Säuren u. s. w. reines Fettwachs dargestellt
kann.

r Landerer hatte ein paar Ratten, nachdem er die
eide aus denselben herausgenommen hatte, in ein höl-
von allen Seiten durchlöchertes Gefäss gebracht, und
mit Steinen beschwert, in den Fluss gesenkt. Nach
und 9 Monaten waren beide Thiere in eine fettwachs-
Masse verwandelt worden, die am Gewichte ohngefähr

die Hälfte so viel betrug, als die Thiere zuvor wogen. Diese
erhaltene Fettwachs war von gelblicher Farbe, einem wachs
ähnlichen Geruche und schmierigem Geschmacke. Mit Hülfe ei
nes Dochtes brannte es mit heller Flamme, ohne vielen Rau
noch einen übeln Geruch zu verbreiten. Es löste sich nu
zum Theil in kochendem Alkohol, eben so in kochendem Aethe
auf. Kalter Aether löste nur einen geringen Theil auf, un
liess den andern Theil vollkommen weiss, ungelöst zurück
Mit Chlor in Berührung gebracht, bleichte das Fettwachs seh
schnell, und wurde durch wiederholte Behandlung vollkomme
weiss, doch wurde es etwas spröde.

Ich werde über die Verwandlung thierischer Substanze
mehrere Versuche nach einem grössern Maasstabe anstelle
und seiner Zeit das Resultat melden. Es ist mir sehr wahr
scheinlich, dass das Muskelfleisch verschiedener Thierarten auch
Fettwachs geben wird, das mehr oder weniger von einande
verschieden ist.

Jetzt kehre ich zu der Substanz zurück, die unter den
Namen japanisches Wachs in den Handel gebracht wird; las
sen wir solchem einstweilen diesen Namen, bis wir etwas Ge
wisses über seinen Ursprung erfahren. Da vielleicht auch un
ter diesem Namen verschiedene Sorten vorkommen, so will ich
die beschreiben, welche mir vorliegt. Es ist eine feste gelb
lichweisse Masse in mehr oder weniger derben Stücken. Da
specifische Gewicht ist 0,98, es schwimmt daher auf dem Was
ser. Der Geruch ist zwar etwas wachsartig, doch mehr einem
Gemisch von Wachs und Talg ähnlich, im geschmolzenen flüs
sigen Zustande aber tritt der talgartige Geruch mehr her
Es fühlt sich etwas fettiger an wie das Bienenwachs, ist al
doch spröder als dasselbe. In der Wärme wird es erst we
schmilzt dann aber bei 38° R. zu einer klaren Flüssigkeit, we
che nach dem Erkalten ihren vorigen Zustand annimmt. Be
Kauen schmeckt es fast wie ein rancider Talg.

Gewöhnlicher Alkohol wirkte in der Kälte wenig dar
und löste es beim Sieden unvollständig auf; kochender Al
hol aber von 94 bis 96 Prozent (Richter) bewirkte ei
vollständige Auflösung, welche nach dem Erkalten zu ei
weissen feinkörnigen Masse erstarrte.

Mit ätzender Natronlauge behandelt, bildete diese Subst

e, weisse Seife; während dem Sieden entwickelte sich kein ammoniakalischer Geruch.

lässt sich diese Substanz durch Chlor sehr leicht blei- wurde weisser als das beste gebleichte Bienenwachs; elang mir nicht, das Chlor wieder vollständig auszuscheiden, Schmelzen färbte es sich wieder gelblich. Zu gün- hreszeit werde ich versuchen, es durch Licht und Luft en, wie das Bienenwachs.

as sogenannte japanische Wachs kann die Stelle des ustern Bienenwachses als Leuchtstoff vollkommen er- wie aus Folgendem hervorgeht. Um nämlich das Ver- ehrerer brennbaren Stoffe rücksichtlich ihrer Anwen- n Leuchten kennen zu lernen, goss ich davon in eine 'orm Lichter; die Dochte waren sämmtlich von glei- ke und von ein und demselben baumwollenen Garn t. Die bereiteten Lichter wurden genau gewogen, ezeichnet: A) ein Licht aus *reinem Bockstalg*; B) ein s ranciden *gelbgewordenen Talg*; C) ein Licht aus *panischen Wachs* gegossen; D) ein Licht aus 7 Thl. en *Wachs* und 1 Thl. *Talg*; E) eins desgleichen aus n *japanischen Wachs* und 1 Thl. *Talg*; F) ein Licht besten *weissen Bienenwachs*; G) ein Licht aus *reinem* gegossen.

d F waren blos durch die Farbe unterschieden, D und n sich schon etwas dem Talglicht, waren aber doch er und härter. G war schön durchscheinend und

7 Lichter wurden in einer Reihe in gehöriger Ent- von einander auf eine Tafel gestellt und zwar in eine n 18° R., in der kein Zug war, und gleichzeitig an- , auch immer gleichzeitig geputzt. Nachdem sie 3 gebrannt hatten, wurden sie ausgelöscht, und nach alten wieder gewogen. Der Gewichtsverlust war fol-

Von A — 350 Gran
B — 350 -
C — 231 -
D — 308 -
E — 308 -

Von F — 451 Gran
G — 406

A brannte mit einer hellen, ruhigen Flamme.

B trübe aber ruhige Flamme, und floss.

C heller wie A, die Flamme sehr ruhig.

D und E eben so.

F völlig wie A.

G sehr helle, aber grosse flatternde Flamme; das Licht schmolz sehr stark, und floss an den Seiten herab.

Um die Lichtstärke zu bestimmen, wurden Versuche mit dem Rumford'schen Photometer angestellt, aber die Resultate waren unbestimmt, fast schien die Lichtstärke aller Flammen gleich. Nach wiederholten Versuchen glaube ich jedoch annehmen zu dürfen, dass A und F völlig gleich, und G zu A und F sich wie 1,05: 1 verhält.

Betrachten wir die Consumtion des Brennstoffs, so erhalten wir folgende Reihe:

G F A und B D und E C.

In gleicher Zeit verbrennt also von dem japanischen Wachs licht die *geringste Menge*, während die Flamme dem Bienenwachslichte *gleich* ist, deshalb ist es gewiss als ein sehr schätzbares Material zur Verfertigung der Lichter zu betrachten, und verdient dem Bienenwachse seines wohlfeilen Preises wegen vorgezogen zu werden. Ich behalte mir vor, zu einer andern Zeit Versuche über die chemische Constitution des japanischen Wachses mitzutheilen, wenn die Elementar-Analysen der wachs- und talgartigen Stoffe erst beendigt sind.

II.

Ueber den eigenthümlichen Kratzstoff, Saponin, der Rad. Saponariae levanticae,

von

Dr. Bley in Bernburg.

Im 1sten Stücke des 24sten Bandes von *Trommsdorff's neuem Journal der Pharmacie* habe ich eine Untersuchung der ägyptischen Seifenwurzel, von *Gypsophila Struthium* herrührend

...getheilt, und unter den erhaltenen Resultaten auch ...ondern Kratzstoff bemerkt, welcher mir in einigen ...m *Saponin* der gemeinen Seifenwurzel abzuweichen ...eshalb ich denn auch den Namen *Struthiin* dafür ...gen hatte. Ich habe in jenem Aufsatze noch an... ...ass es nicht gelang, allen Kratzstoff rein auszuschei... ...n eine kleine Menge rein dargestellt wurde, wie ... ... Journalhefts zu ersehen ist. Gegenwärtig hat Hr. ... *Journal de Pharmacie XIX. S. 1. S. 9*) eine *Analyse* ...Wurzel mitgetheilt, wie es scheint besonders in der ...ren Anwendbarkeit zu technischen Zwecken zu prü... ...en *Annalen der Pharmacie Bd. 7. Heft 2.* befindet ...de Anmerkung der verehrlichen Redaction: „Ver... ...rch die Untersuchung über diesen Gegenstand von ...IV. Band. 7. 253 dieser Annalen. Bley erhielt das ...cht in dem reinen Zustande, als Bussy es darge... [illegible]

rige Erfahrungen und sich selbst sehr widersprechende Angaben mitgetheilt. (Ann. der Pharm. S. [illegible].) „Das Saponin löst sich in Alkohol von allen Graden, jedoch nimmt die Auflöslichkeit mit der Concentration desselben ab. 500 Theile kochenden Alkohols von 44° lösen einen Theil Saponin auf, welches sich durch Erkalten nicht völlig wieder abscheidet; in schwachem Alkohol löst es sich in allen Verhältnissen auf." So weit Bussy.

Wenn die Auflöslichkeit des Saponins in Alkohol mit der Concentration des Alkohols abnehmen soll, so würde ja doch wässeriger Alkohol noch weniger aufnehmen; allein dieses ist nach meinen Erfahrungen gerade der umgekehrte Fall; auch aus Bussy's eigner Angabe späterhin geht ja hervor, dass 500 Theile kochenden Alkohols nur 1 Theil Saponin lösen. In der That habe auch ich gefunden, dass 500 Gran absoluten Alkohols nur 1,25 Gran des Stoffes aufnahmen.

Um es nun nach Berzelius Methode rein darzustellen, wurde es mit Alkohol gekocht, filtrirt, getrocknet, in Wasser gelöst, essigsaures Bleioxyd zugesetzt, der Niederschlag durch ein Filter getrennt, und zur filtrirten Flüssigkeit basisch-essigsaures Blei gesetzt; der Niederschlag wurde durch Hydrothiongas zerlegt, Alkohol zugemischt, filtrirt und abgedunstet. In dieser Weise wurde ein reines, wenig ins Gelbliche ziehendes Saponin erhalten. Zur Vergleichung habe ich diesen Stoff aus der gemeinen Seifenwurzel in gleicher Weise bereitet, und völlig übereinstimmende Resultate dabei erhalten, so dass dieser Stoff aus beiden Wurzeln für vollkommen identisch anzusehen ist.

III.

Ueber die feuerfesten Bestandtheile des Splintes, des mittleren Holzkörpers und des Kernholzes,

von

Dr. C. Sprengel in Braunschweig.

Wenn man die Entstehung des Splintes aus dem Cambium und dessen allmähliche Verwandlung in Holz näher betrachtet,

und wenn man nicht, wie dabei der innere Theil des Holzes oft tausend und mehr Jahre gesund bleibt und in seiner Ausbildung weiter fortschreitet: so muss man auf die Vermuthung kommen, dass das Verhältniss der feuerfesten Substanzen, des Splintes sowohl, als des Holzes der verschiedenen Jahresringe, sehr von einander abweichen werde. Um hierüber einige Aufklärung zu erhalten, untersuchte ich von einer, im Winter gefällten und auf einem sandigen Lehmboden gewachsenen 60jährigen *Eiche*, den etwa aus 8 Jahresringen bestehenden Kern; ferner 8 Jahrringe ihres mittleren Holzkörpers und endlich den Splint dieses Baumes.

a) Feuerfeste Bestandtheile des Kernholzes.

100,000 Gewichtstheile des lufttrocknen, zu Asche verbrannten Holzes bestanden aus:

[illegible]	Gewichtstheil.	Kieselerde,
[illegible]	— —	Alaunerde,
[illegible]	— —	Kalkerde,
[illegible]	— —	Talkerde,
0,000	— —	Manganoxyd,
0,003	— —	Eisenoxyd,
0,078	— —	Kali,
[illegible]	— —	Natron,
[illegible]	— —	Schwefelsäure,
0,006	— —	Phosphorsäure und
0,000	— —	Chlor.
Sa. 0,270	Gewichtstheil.	

b) Feuerfeste Bestandtheile des mittleren Holzkörpers.

100,000 Gewichtstheile des lufttrocknen, zu Asche verbrannten Holzes bestanden aus:

0,018	Gewichtstheilen	Kieselerde,
[illegible]	— —	Alaunerde,
0,091	— —	Kalkerde,
0,004	— —	Talkerde,
0,003	— —	Manganoxyd,
0,004	— —	Eisenoxyd,
0,095	— —	Kali,
0,041	— —	Natron,
0,034	— —	Schwefelsäure,
0,009	— —	Phosphorsäure und
0,006	— —	Chlor.
Sa. 0,311	Gewichtsthl.	

c) Feuerfeste Bestandtheile des Splintes.

100,000 Gewichtstheile des lufttrocknen, zu Asche verbrannten Splintes bestanden aus:

0,025	Gewichtstheilen		Kieselerde,
0,006	—	—	Alaunerde,
0,165	—	—	Kalkerde,
[illegible]	—	—	Talkerde,
[illegible]	—	—	Manganoxyd,
0,005	—	—	Eisenoxyd,
0,153	—	—	Kali,
0,066	—	—	Natron,
0,018	—	—	Schwefelsäure,
0,060	—	—	Phosphorsäure und
0,008	—	—	Chlor.
Sa. 0,532	Gewichtstheile.		

Aus diesen Untersuchungen ist ersichtlich, dass die feuerfesten Bestandtheile, vom Kerne aus nach der Rinde zu immer mehr zunehmen, wobei jedoch die Schwefelsäure eine Ausnahme macht, indem sich diese im Kerne in grösster Menge vorfindet. Woher es nun rührt, dass der Kern des Holzes weniger feuerfeste Theile, als der zwischen Splint und Kern befindliche Holzkörper enthält, während dieser wieder weniger als der Splint besitzt, dürfte daraus zu erklären sein, dass diejenigen feuerfesten Theile, welche nicht zur chemischen Constitution der Holzfaser gehören, sondern nur als Ablagerungen in den Zwischenräumen der Holzgefässe zu betrachten sind, von den auf- und niedersteigenden Säften des Baumes allmählig aufgelöset und fortgeführt werden. Je länger daher dieses Statt gefunden hat, um so ärmer muss auch das Holz an feuerfesten Körpern sein. Ob indess auch die *reine* Holzfaser des Splintes, des mittleren Holzkörpers und des Kerns in dem Gehalte ihrer feuerfesten Theile von einander abweichen, dies zu erforschen wird meine nächste Aufgabe sein.

IV.

Ueber die Wirkung des gebrannten Thons als Düngungsmittel,

vom

Dr. C. Sprengel in Braunschweig.

Herr B. C. R. Prof. Lampadius, und nach ihm mehrere andere Naturforscher nehmen an, dass die Wirkung, welche der gebrannte Thon als Düngungsmittel zeigt, vorzüglich darin bestehe, dass durch das Brennen die Silicate des Thons aufgeschlossen würden, dass die Alaunerde derselben dann leichter von der Humussäure des Bodens aufgelöset werde, und nun den Pflanzen zur Nahrung diene. Sie folgerten, wenn ich nicht irre, das Verhalten der geglüheten Silicate gegen die Humussäure aus Aehnlichkeitsverhältnissen, nämlich daraus, dass die Mineralsäuren von den geglüheten oder stark erhitzten Silicaten mehr Alaunerde auflösen, als von den nicht geglüheten. Die folgenden Versuche werden zeigen, dass die Vermuthung, welche Hr. Prof. Lampadius hatte, in der That völlig gegründet ist.

Ich nahm 20,000 Gran scharf getrockneten Thon, theilte ihn in 2 gleiche Theile und glühete davon 10,000 Gr., während ich die übrigen 10,000 Gr. in ihrer natürlichen Beschaffenheit liess. Hierauf pulverte ich sowohl den geglüheten, als den nicht geglüheten Thon sehr fein, und behandelte in der Wärme jeden Theil für sich *mit einer gleichen Quantität* flüssiger Humussäure. Nachdem beide Flüssigkeiten filtrirt, im Ueberschusse mit Salzsäure versetzt, erhitzt, filtrirt, kohlensaures Natron bis zur völligen Neutralisation hinzugesetzt, filtrirt und der Niederschlag geglüht worden war, zeigte es sich, dass die Humussäure vom geglühten Thone 0,006 Gr., vom ungeglühten dagegen nur 0,004 Gr. Alaunerde, also $\frac{1}{3}$ weniger, aufgelöset hatte. Da nun die Alaunerde zum chemischen Bestande der Pflanzen gehört, manche Bodenarten aber nur sehr wenig in Humussäure lösliche Alaunerde enthalten: so dürfte allerdings der gebrannte Thon seine düngende Eigenschaft zum Theil den aufgeschlossenen Silicaten zu verdanken haben, zumal wenn man berücksichtigt, dass dieselben ausser Alaunerde

oft Kalk, Talk, Kali und Natron enthalten, welche sich, n
dem Erhitzen nun gleichfalls leichter in der Humussäure
Bodens auflösen werden. — Indess dürfte doch auch, wi
schon früher behauptet habe, der gebrannte Thon durch
sich in ihm erzeugende Ammoniak düngen; denn von d
Körper sind nach meinen darüber angestellten Versuche
12 Pfd. auf den Magdeb. Morg. nöthig, um fast augenbl
bei allen Pflanzen die üppigste Vegetation hervorzub
Ich habe zwar schon bei einer andern Gelegenheit e
auf welche Weise das Ammoniak im gebrannten Thon e
allein um darüber zur völligen Gewissheit zu gelange
wirklich das Eisenoxydul des Thons die Bildung dessel
mittle, stellte ich folgende Versuche an.

1) Ich pulverte etwa 10 Gramme Hammerschlag (Ei
Oxydul), so wie er beim Schmieden des Eisens entsteht
denselben in einem gutverdeckten Tiegel, that ihn hie
Wasser angefeuchtet, in eine Digerirflasche und steck
Hals derselben geröthetes Lakmuspapier. Kaum war
den verflossen, als schon die blaue Farbe des Papie
stellt war. Ich wiederholte nun den Versuch mit de
ten Lakmuspapiere während der Dauer von 4 Woche
und erhielt, wenn gleich nicht so schnell als im An
jedesmal dasselbe Resultat. Am häufigsten bildet
Ammoniak, wenn ich die Temperatur ein wenig er
es entstand unter keiner Bedingung, sobald ich d
einem Kork verschloss; natürlich weil denn der
des Ammoniaks nöthige Stickstoff fehlte.

2) Ich that eine geringe Quantität gepulverte
mussäure und etwas gepulverten, zuvor erhitzten H
in eine Digerirflasche, feuchtete das Gemenge an
in den Hals der Flasche geröthetes Lakmuspapier.
8 und noch mehr Tage, aber das Papier blieb roth
nun mehr Wasser zu, filtrirte und erhielt eine dunk
färbte Flüssigkeit, aus welcher sich, durch Zusatz
kali, sehr viel Ammoniak entwickelte. Es hatte sic
voraus zu sehen war, humussaures Ammoniak gebi

3) Ich gab frische Asche, wie sie beim Ver
lehmigen, viel Eisenoxyd enthaltenden, Rasen entst
in ein Gefäss, feuchtete sie an und befestigte in d

feuchtung davon geröthetes Lakmuspapier. Das Papier wurde nicht allein binnen einigen Tagen wieder blau, sondern ein über das Gefäss gehaltener, mit Salzsäure benetzter Glasstöpsel erzeugte eine Menge weisser Nebel. Also auch hier erfolgte Ammoniakbildung. Die Untersuchung der Asche zeigte, dass sie viel Eisen und Manganoxydul enthielt.

4) Endlich nahm ich 100,000 Gramme lufttrocknen, von Pflanzenresten und Humus gänzlich befreiten, etwa $\frac{1}{2}$ p. C. Eisenoxydul, $\frac{1}{10}$ p. C. Manganoxydul und gegen 5 p. C. Eisenoxyd enthaltenden Thon, that ihn in eine mit Lehm beschlagene Glasretorte und glühete ihn $\frac{1}{2}$ Stunde, theils um dadurch das vielleicht schon vorhandene Ammoniak zu verjagen, theils und hauptsächlich, um den Thon, wie es beim Thonbrennen im Grossen geschieht, einer bedeutenden Hitze auszusetzen. Hierauf schüttete ich den erhitzten Thon auf ein flaches Gefäss, feuchtete ihn, nachdem er erkaltet war, an, und liess ihn 8 Tage ruhig an einem Orte stehen, von welchem ich überzeugt war, dass die Atmosphäre kein Ammoniak enthalte. Nach dieser Zeit gab ich den noch feuchten Thon in die Glasretorte zurück, steckte den Hals derselben in ein Gefäss, welches Wasser mit etwas Salzsäure vermischt enthielt und glühete eine Zeitlang. Zuletzt verdunstete ich die Flüssigkeit behutsam und erhielt als Rückstand 0,024 Gramme Salmiakkrystalle. Die Ausbeute war zwar gering, allein man muss auch erwägen, dass der Thon nur wenig Eisenoxydul enthielt, wovon beim ersten Glühen, da der Hals der Retorte nicht verschlossen war, sich auch ein guter Theil in Eisenoxyd verwandelt haben mochte. Frühere Versuche, die ich mit viel Eisenoxyd, aber auch Pflanzenreste und Humus enthaltendem Thon anstellte, gaben mir bei weitem mehr Salmiak. Dies war sehr natürlich, denn aus dem Eisenoxyde entstand nicht nur durch Einwirkung des Wasser- und Kohlenstoffs der Pflanzenreste und des Humus Eisenoxydul, sondern das schon im Thon befindliche Oxydul konnte sich, unter dem Einflusse der erhitzten organischen Stoffe auch nicht in Oxyd verwandeln.

5) Um mich endlich davon zu überzeugen, ob das Manganoxydul dem Eisenoxydul sich nicht nur ähnlich verhalte, sondern dieses in seiner Wirkung noch übertreffe, oder um zu sehen, ob bei der Vermischung mit Wasser, unter dem Zutritte

der Luft, noch schneller Ammoniak als beim Eisenoxydul zu ihm entstehe, pulverte ich kein Eisenoxyd enthaltenden Braunstein, vermischte denselben mit Kohlenpulver und glühete dieses Gemenge 1 Stunde lang in einem gut zugedeckten Tiegel; hierauf that ich es in eine Digerirflasche, feuchtete es an, und brachte in den Hals der Flasche sehr stark geröthetes Lakmuspapier. Der Erfolg war, dass das Papier schon nach Verlauf von 3 Stunden seine blaue Farbe wieder erhielt, und dass sich bei darüber gehaltener Salzsäure, sehr viele dichte, weisse Nebel bildeten. Aber auch hier hörte die Entwickelung des Ammoniaks von dem Augenblicke an auf, da ich die Flasche mit einem Korke versah.

In Folge dieser Versuche glaube ich also annehmen zu können, dass sowohl das geglühete Eisen- als das geglühete Manganoxydul, sobald sie mit Wasser und Luft in Berührung stehen, eine beträchtliche Menge Ammoniak erzeugen; wobei natürlich die Menge desselben dem frei gewordenen Wasserstoffe des zersetzten Wassers entsprechen muss. — Ob nun das Eisen- und Manganoxydul durch das Eisen in einen electropositiveren Zustand gerathen (vielleicht bei einem gewissen Hitzegrade mehr als bei einem andern), und ob sie dadurch befähigt werden, alsdann das Wasser leichter zu zersetzen, ist eine Vermuthung, die noch der Bestätigung bedarf.

Es sei mir noch erlaubt, aus meinen Versuchen einige Regeln abzuleiten, die sowohl beim Brennen des Thons, als beim Düngen damit ihre Anwendung finden können:

1) Man wähle zum Brennen einen solchen Thon, der viel Eisen- und Manganoxydul enthält, doch nebenbei wo möglich auch Humus oder Pflanzenreste, indem besonders durch den Wasser- und Kohlenstoff dieser, die zugleich vorhandenen Oxyde reducirt werden dürften.

2) Es wird gut sein, wenn der zum Brennen ausgewählte Thon, ausser den Mangan- und Eisenoxyden auch Kalk, Talk, Kali, Natron und andere den Pflanzen zur Nahrung dienende Körper enthält.

3) Man leite das Brennen des Thons dergestalt, dass keine zu grosse Hitze dabei Statt finde; theils damit der Thon nicht verglase, theils damit der Russ des Brennmaterials, welcher sich in den Zwischenräumen des Thones absetzt, nicht gänzlich

...rstört werde, indem er bekanntlich viele düngende, jedoch
...chtige Stoffe enthält, theils damit sich, sobald der Kohlen-
...f anfängt zu fehlen, das einmal reducirte Eisen nicht wie-
... höher oxydire, und endlich damit durch das Brennen, wie
...n Rösten der Erze, eine Auflockerung erfolge, da gerade
...e zur Ansammlung von viel Ammoniak beitragen dürfte.
... diesem Grunde wird es denn auch gut sein, Thon zum
...nen anzuwenden, der noch feucht ist.
... Es muss beim Brennen des Thons zur Verwandlung des
...- und Manganoxydes in Eisen- und Manganoxydul sehr
...getragen, oder man wird nachher viel Ammoniak erhalten,
...man den Thon schichtweise mit dem Brennmaterial zu-
...mengt und hierauf anzündet, indem dadurch die Berüh-
...punkte der Oxyde mit dem Wasser- und Kohlenstoffe des
...materials vermehrt werden. — Torf, Braunkohlen, Stein-
... und Reissholz würden sich hiezu am besten eignen.
...mehr Mangan- und Eisenoxydul dürfte aber entstehen,
...man den Thon mit Torf, Braun- oder Steinkohlen ge-
...ig vermischte, dass man dünne Steine daraus formte
...e man in offenen Feuer brennte. Ein so gebrannter
...rde mehrere Jahre düngen, nämlich so lange, bis das
...- und Manganoxydul in Oxyd verwandelt ist.

[illegible]

wird, gut zerkleinert werden, denn dadurch bietet er, abgesehen von den übrigen Vortheilen, welche daraus hervorgehen, dem Wasser, welches er zersetzen soll, viele Berührungspunkte dar.

V.

Neue vegetabilische Grundstoffe,

zusammengestellt

von

F. W. Schweigger-Seidel.

I. Pikrotoxin, Unterpikrotoxinsäure, Menispermin und Paramenispermin *).

Die Herren Pelletier und Couërbe haben der Pariser Akademie am 13. Januar 1834 eine Denkschrift unter dem Titel: *Neue Analyse der Kokkelskörner* überreicht, aus welcher als interessante Thatsachen hervorgehen, dass die Herren Verfasser in den Schalen dieser Früchte, die drei neuen Substanzen, welche die Ueberschrift nennt, entdeckt und sich zugleich überzeugt haben, dass dem *Pikrotoxin* eine Stelle unter den Säuren, wenn auch nur unter den schwächsten derselben, eingeräumt werden müsse.

1) Pikrotoxin

in schwach mit Kali versetztem Wasser gelöst, scheidet sich nämlich beim Hindurchleiten des Stroms einer galvanischen Säule durch diese Lösung, in schönen nadelförmigen Krystallen am positiven Pol aus, während die Kalilösung in demjenigen Theile der Röhre, welcher dem negativen Pol entspricht, aller Bitterkeit entledigt wird. Eben so verhielten sich die Lösungen dieser Substanz in Natron und Ammoniak, welche die Verfasser desshalb als *pikrotoxinsaure* Salze (*picrotoxates*) bezeichnen. Nicht zufrieden damit und um naheliegenden Einwürfen

*) L'Institut an. II. No. 36. d. 18. Jan. 1834. S. 26 – 27 im Auszuge.

gegnen, untersuchten die Verfasser auch das Verhalten
ikrotoxins zu den schwächsten Basen, den organischen
iden, indem sie von der Idee ausgingen, dass die Frage
lie saure Natur desselben als ganz entschieden betrachtet
n müsse, wenn die Löslichkeit der Alkaloide durch das
oxin erhöht würde, wenn sie sich mit demselben zu kry-
rbaren Verbindungen vereinigen und diese im Kreise der
schen Säule in ähnlicher Weise, wie die Verbindungen
n mineralischen Alkalien, sich zerlegen liessen. Ver-
mit Brucin, Strychnin, Chinin, Cinchonin und Morphin
n jederzeit die erwarteten Resultate.

ie Elementar-Analyse des *Pikrotoxins* oder der *Pikro-
äure* lieferte, nach Liebig's Verfahren angestellt:

	Versuch.	Berechnung.	
Kohlenstoff	60,91	C 12=917,256 =	60,96
Wasserstoff	6,00	H 14= 87,360 =	5,80
Sauerstoff	33,09	O 5=500,000 =	33,24
	100,00		100,00

ersuche, die Sättigungscapacität zu bestimmen, wodurch
mischen Formeln allein erst realen Werth erhalten, scheinen
nicht gemacht worden zu sein.

ie ausgezeichnet giftige Wirkung dieser Substanz, wo-
dieselbe den giftigsten Alkaloiden und der Blausäure sich
t, beweist, wie die Herren Verfasser ausdrücklich her-
en, recht klar die Unabhängigkeit der Ursache derjeni-
Wirkungen, welche gewisse Körper auf die thierische
omie ausüben, von Natur, Zahl und Verhältniss ihrer
nte. Diese Bemerkung ist nicht neu (wir erinnern nur
s unschädliche ameisensaure Ammoniak, welches hinsicht-
seiner Zusammensetzung = $C^2 O^3 H^2 + N^2 H^6$ der
ure mit 3 M. G. Wasser = $C^2 N^2 H^2 + 3 (H^2 O)$
icht), aber darum nichtsdestoweniger beachtungswerth,
wohl auch nicht in zu grosser Allgemeinheit aufzufassen;
den Kohlenstoffverbindungen giebt es bekanntlich mehrere
binär zusammengesetzte, z. B. das Kohlenoxydgas, die Kohlen-
rstoffgase u. s. w. von giftiger Natur, und selbst Alkohol
Aether reihen sich, wie Brodie z. B. durch seine Ver-
mit Hunden gezeigt hat, hinsichtlich ihrer Wirkung auf

die thierische Oekonomie den narkotischen Principen an. Von den Mineralgiften wollen wir ganz schweigen. Jedenfalls ist es der Mühe werth, dem Verhältniss der chemischen Zusammensetzung der Körper zu ihrer Wirkung recht eifrig nachzuspüren.

2) Unterpikrotoxinsäure.

Acide hypopikrotoxique nennen die Herren Verfasser eine in grosser Menge in den *Kokkelskörnern* vorkommende Substanz, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung grosse Aehnlichkeit mit der *Pikrotoxinsäure* besitzen und sich davon in dieser Beziehung nur dadurch unterscheiden soll, dass sie von jedem Elemente 1 Atom weniger enthalten soll. Sie lieferte nämlich bei der Elementar-Analyse:

	Versuch.	Berechnung.		
Kohlenstoff	64,15	C 11	= 840,818	= 63,60
Wasserstoff	6,09	H 13	= 81,120	= 6,13
Sauerstoff	29,77	O 4	= 400,000	= 30,27
	100,00			100,00

Diese Zahlen werden wohl noch einige Abänderung erleiden, denn auch hier ist die Sättigungscapacität nicht berücksichtigt, und selbst, wenn diess auch nicht der Fall wäre, so halten wir doch die Wahl des Namens für nichts weniger als glücklich.

Uebrigens bildet diese Säure eine starre unkrystallisirbare, ungestaltete (amorphe) Masse, welche in kochendem Wasser nur erweicht, aber darin eben so unlöslich ist, als im Aether. Dagegen löst sie sich leicht in Alkalien.

3) Menispermin.

Eine neue vegetabilische Salzbase von weisser Farbe, undurchsichtig, vom Ansehen des Quecksilbercyanids, krystallisirt in vierseitigen Prismen, ist geschmacklos, schmilzt bei 120°, zersetzt sich in höherer Temperatur und hinterlässt in einer Röhre erhitzt, eine reichliche Menge von Kohle, nur sehr wenig hingegen bei Verflüchtigung, die ungefähr bei 250° C. eintritt, aus einem Gefässe mit sehr weiter Oeffnung. Im Wasser ist sie unlöslich, im heissen Alkohol und Aether löslicher als im kalten. Beim Verdunsten hinterlassen diese das Menispermin in krystallinischer Form. Es sättigt mehr oder we-

verdünnte Säuren, indem es sich darin auflöst, voll-

...s *neutrale schwefelsaure Menispermin* krystallisirt in
...ischen Nadeln und besteht in 100 Theilen aus:

wasserfreiem Salz	85
Wasser	15
	100

...5 Thl. des wasserfreien Salzes lieferten, durch ein Baryt-
...rsetzt, 20 Th. schwefelsauren Baryt = 6,875 Schwe-
... Hieraus folgt:

	Versuch.		Berechnung.	
...enispermin	78,125	Me	= 5695,00 =	77,79
...chwefelsäure	6,875	S	= 501,16 =	6,84
...Vasser	15,060	Aq. 10	= 1124,80 =	15,36
	100,000			99,99

...e Aequivalentenzahl dieses neuen Alkaloids ist mithin
5605.

...e Elementarzusammensetzung, welche mit der des nach-
...en Körpers vollkommen übereinstimmt, wurde nach
...ussac's Methode bestimmt.

Kohlenstoff	71,80
Stickstoff	9,57
Wasserstoff	8,01
Sauerstoff	10,52

... Zahlen, wenn 2 Atome Stickstoff in einem Atome des
...ermins angenommen werden, der Formel

$$C^{18}\ N^{2}\ H^{24}\ O^{2}$$

...chen sollen. Die Herren Verfasser scheinen indess über-
... zu haben, dass diese Formel durchaus unvereinbar ist
... Resultaten ihrer Analyse des schwefelsauren Salzes.

4) Paramenispermin.

...iesem Körper fehlt, ungeachtet seiner angeblich mit der
...orgenannten vollkommen übereinstimmenden Zusammen-
...g, dennoch sogar der chemische Grundcharakter dieses
..., die basische Natur; diese ist demnach bei den ...

mischen Substanzen unabhängig von ihrer Zusammensetzung, schliessen die Herren Verfasser. Sie sprechen indess von Isomerie dieser beiden Grundstoffe und haben in diesem Sinne den Namen gewählt, während Berzelius von isomerischen Körpern fordert, dass ihre chemische Natur nicht nur, sondern auch sogar ihre Sättigungscapacität übereinstimme. Schade nur, dass sich über eine grosse Anzahl von Körpern in dieser Beziehung gar nichts mit Sicherheit bestimmen lässt. Wir werden ein ander Mal Gelegenheit nehmen, die Begriffe der Isomerie und ihrer Varietäten, der Polymerie und Metamerie zu erläutern und den gegenwärtigen Stand dieser Lehre darzulegen.

Auch die übrigen Eigenschaften dieses interessanten Körpers weichen bedeutend von denen des vorigen ab.

Das *Paramenispermin* ist bei gewöhnlicher Temperatur starr, krystallisirt in vierseitigen Prismen mit rhomboïdaler Grundfläche, ist schwierig zersetzbar durch Hitze und in einer Röhre ohne Veränderung leicht sublimirbar. Erhitzt man es in einem Uhrglase über einer Weingeistlampe, so verflüchtigt es sich, kaum geschmolzen, als weisser Rauch, der, wenn man das Glas von der Flamme entfernt, in Schneegestalt wieder zurücksinkt; man sieht sogar die geschmolzene Kugel sich mit einer krystallinischen glänzenden Kruste überziehen, ganz in ähnlicher Weise wie das Antimon vor dem Löthrohre. Schmelz- und Verflüchtigungspunct, welcher letztere beim Menispermin fast ganz derselbe ist, können auf 250° C. bestimmt werden.

Die Darstellungsweise dieser neuen Stoffe und was sonst noch von ihrem Verhalten Interesse gewährt, soll nachträglich mitgetheilt werden, sobald die ausführliche Abhandlung in unseren Händen sein wird. Welche Wirkung diese neuen Körper auf die thierische Oekonomie ausüben, werden wir dann wohl auch erfahren; im vorliegenden Auszug ist nicht davon die Rede.

(Fortsetzung folgt.)

VI.

...er einige neue Producte, welche durch die ...wirkung der Alkalien auf fette Körper, bei hoher Temperatur, entstehen,

von

A. Bussy.

(Annal. de Chim. et de Physiq. T. 53. p. 398.)

...ei der Untersuchung von organischen Substanzen findet ...hemiker ziemlich häufig neue Körper. Würde er sich ...los mit der Angabe ihrer Eigenschaften und wahrschein... Anwendungen begnügen, so würde er nur die Hälfte ... Aufgabe lösen, und die Wissenschaft würde nicht viel ...eser Anhäufung von neuen Producten gewinnen. Zur ...erung der Wissenschaft muss er aber die Einwirkungen, ... welche die organischen Producte sich gegenseitig in ein... umwandeln, studiren; er muss sich mit dem Zusammen... welcher zwischen dem Hauptstoffe und den daraus her...enden Producten stattfindet, genau bekannt machen, damit ...setze dieser Modificationen leicht verstanden und diesel... ...stematisch aufgestellt werden können.

...ei Vorlegung der Untersuchungen über die neuen Pro... von welchen im Folgenden die Rede sein wird, berück...te ich besonders diesen Punct, denn ich war der Ueber...ng, dass die Elemente eines guten organisch-chemischen ...s noch fehlen, und dass die Fortschritte in diesen Thei... ...r Wissenschaft gegenwärtig von der Ausdauer der Che... und der Vermehrung ihrer Untersuchungen abhängen.

...chon vor einigen Jahren zeigte ich mit Hrn. Le Canu, ... wenn man gewisse fette Körper, und zwar besonders ...imalischen Ursprungs, der Einwirkung der Hitze aus... ...ein Gemenge von Oel- und Margarinsäure, nebst einigen ... brenzlichen Substanzen (substances pyrogénées) erhal... ...erden. Die Producte sind aber nicht mehr dieselben, ... man, statt diese Körper für sich allein zu erhitzen, ...alk, Baryt, Strontian, Kali, oder Natron erhitzt.

...estillirt man z. B. in einer Glasretorte 100 Gr. Tal...

dem halben Gewicht ungelöschten Kalk, und sammelt die Producte der verschiedenen Perioden der Destillation: so erhält man zuerst eine flüssige Masse, welche beim Erkalten erstarrt. Sie ist im Anfange der Operation von keiner deutlichen Farbe, wird aber nach und nach gelb, vermindert ihre Consistenz, bis sie am Ende ganz flüssig wird.

Sammelt man die erhaltenen festen oder weichen Producte und presst sie zwischen mehreren Lagen Filtrir-Papier (papier joseph), so wird dadurch eine gelbe ölartige empyreumatische Substanz eingesogen, und dazwischen bleibt eine feste perlmutterglänzende, gelbliche Substanz. Dieselbe kann leicht durch siedenden Alkohol gereinigt werden, denn sie löst sich darin auf und setzt sich beim Erkalten ab. Sie besitzt einige äussere Charaktere der Margarinsäure, aber unterscheidet sich von derselben durch sehr hervorstechende Eigenschaften z. B. dass sie nicht sauer ist und weder in der Wärme noch in der Kälte, mit concentrirten caustischen Alkalien, Seife bildet.

Diese neue Substanz, welche übrigens einige ziemlich interessante Eigenschaften besitzt, schien mir, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer Analogie mit den fetten Körpern aus welchen sie entsteht, einer gründlichen Untersuchung wohl werth zu sein. Um dieses aber mit Vortheil bewerkstelligen zu können, suchte ich zuerst die Bedingungen ihrer Darstellung zu vereinfachen.

Die fetten Körper haben eine sehr complicirte Zusammensetzung, wie wir durch die ausgezeichneten Arbeiten des Hrn. Chevreul wissen, und sie lassen sich leicht durch Einwirkung von Alkalien in andre Körper von saurer Beschaffenheit umwandeln. Dieses gab mir natürlich Veranlassung anzunehmen, dass die durch Destillation von Talg mit Kalk erzeugten Producte, von der secundären Einwirkung des Alkalis auf die, durch den Kalk selbst, bei niedrigerer Temperatur gebildeten Fettsäuren, herrühren möchten. Diese Hypothese wurde durch die Erfahrung bestätigt und sie erlaubte mir, durch Vereinfachung der Operation, eine bessere Theorie davon aufzustellen.

Ich habe also nach einander Margarin-, Stearin- u

Oelsäure mit Kalk destillirt, und mit jeder derselben besondere Substanzen erhalten, von denen ich einzeln sprechen werde.

Margarinsäure.

Die angewandte Margarinsäure wurde durch Destillation von Talg und Reinigung derselben durch Auspressen und Krystallisation aus Alkohol erhalten; sie schmolz bei 60°. Ich habe diese Darstellungsart derjenigen durch die Verseifung vorgezogen, weil die dadurch erzeugte Säure, frei von Stearinsäure ist, und leicht von den ihr beigemengten flüssigen Producten, gereinigt werden kann.

Durch Mengung und Destillation mit dem Viertel des Gewichts ungelöschten Kalks und Fractionniren der Producte erhält man zuerst eine kleine Quantität Wasser, dann eine weiche Masse, welche durch Auspressen eine ähnliche Substanz, wie der Talg liefert. Die letzten Antheile der Säure erleiden eine vollständigere Zersetzung; denn am Ende der Operation sind die übergehenden Producte gefärbt, empyreumatisch, und der Rückstand in der Retorte besteht aus Kalk, mit kohlensaurem Kalk und einer kleinen Quantität Kohle gemengt, welche ihn schwarz färbt.

40 Gr. Margarinsäure, auf die genannte Weise behandelt, gaben 28 Gr. einer gelblich gefärbten festen Substanz, welche das Papier beim Drücken befleckte und 22 Gramme ganz trockene Masse zurückliess, welche letztere, völlig von Flüssigkeit befreit, bei 74° schmolz. Sie wurde wiederholte Male mit kochendem (36°) Alkohol behandelt. Nach 11maliger gleicher Behandlung erhob sich der Schmelzpunct des letzten Antheils auf 77° und blieb dann stationär. Aehnliche Resultate erhielt ich durch Erhitzen, in einer Retorte, von margarinsaurem Kalk, welcher durch Auflösen von Margarinsäure in schwacher Kalilauge und Fällen mit Chlorcalciumlösung, bereitet worden war.

Die unter diesen verschiedenen Umständen erhaltene Substanz ist schön weiss, glänzend und perlmutterartig, wenn man sie aus dem Alkohol, in welchem sie sich abgesetzt, herausnimmt. Sie schmilzt, wie schon gesagt, bei 77°, bildet beim Erkalten eine verworrene krystallisirte Masse und sieht aus wie Margarinsäure oder Elfenbein. Sie leitet die Electricität [illegible]

[illegible] durch Reiben oder Zusammendrücken stark elektrisch; reibt man sie in einem Achatmörser, so hängt sie sich oft an den Rand desselben oder an das Pistill, so wie an das Papier an, mit welchem man sie umrührt. Erhitzt man sie in einer Retorte, so geräth sie in Kochen und destillirt über, ohne eine merkliche Umwandlung zu erleiden, und ohne Rückstand zu hinterlassen. Bei einer höhern Temperatur brennt sie mit glänzender, nicht russender Flamme; eben so verhält sie sich, wenn man einen damit getränkten baumwollenen Docht oder Papier verbrennt. — Sie löst sich in 36° heissem Alkohol, aber in bei weitem geringerer Quantität als die Margarinsäure; 1 Gr. löst sich vollkommen in 50 Gr. Die Substanz zertheilte sich zuerst in kleine Kügelchen, welche sich mit dem Alkohol nicht mischen liessen, sich unten absetzten und erst durch Umschütteln sich auflösten. Beim Erkalten setzte sich der grösste Theil derselben wieder ab. Das Wasser fällt sie auch aus dieser Auflösung. Alkohol, bei 40°, löst sie leichter und in grösserer Quantität auf. 3 Gr. lösten sich vollständig in 20 Gr. Alkohol. Beim Erkalten gerann die Auflösung. In der Wärme löst Schwefeläther mehr als $1/5$ des Gewichts davon auf, welches sich grösstentheils beim Erkalten wieder absetzt. Warmer Essigäther löst sie in grosser Menge auf; beim Erkalten gerinnt die Flüssigkeit zu einer perlmuttglänzenden Masse. Eben so verhält sie sich gegen Terpentinöl. Durch Schmelzen lässt sie sich nicht mit Phosphor vermischen, löst aber eine gewisse Quantität davon auf. Mit dem Kampher verbindet sie sich in allen Verhältnissen. Durch kochende, concentrirte Aetzkalilauge wird sie nicht verändert. Schwefelsäure schwärzt sie und zersetzt sie vollkommen unter Entwickelung von schwefliger Säure. 1 Gr. von dieser Substanz mit 2 Gr. Schwefelsäure gelinde erhitzt, färbte sich zuerst roth, dann braun, dann dunkelschwarz, und nach einiger Zeit wurde sie vollständig in eine kohlige Masse verwandelt. Diese Einwirkung ward von einer starken Entwickelung von schwefliger Säure und von kleinen Detonationen begleitet. (Der Versuch wurde in einer Glasröhre von 2 Centimetern Durchmesser vorgenommen.) Salpetersäure greift sie wenig an, und zwar nur in der Wärme. Legt man sie in eine Glasröhre und leitet einen Strom von trockenem Chlorgas bei gelinder Wärme hindurch, so [illegible]

sie sich vollständig in eine farblose, durchsichtige, und gewöhnlicher Temperatur flüssige und klebrige Masse. ... se Substanz, welche ich mit dem Namen *Margaron* be... stimmt in ihren Eigenschaften einigermaassen mit dem ...nbach'schen *Paraffin* überein; selbst in der Zusammens... nähert sie sich ihm, wie wir sogleich sehen werden, ...eidet sich aber dadurch von demselben, dass sie bei 77° ..., während dieses beim Paraffin schon bei 42° ¾ statt ...erner wird letzteres gar nicht durch Schwefelsäure an..., wogegen das Margaron vollständig durch sie zer... ...rd.

Zusammensetzung des Margarons.

... Analyse des Margarons wurde mit Hülfe des Liebig... ...pparats vorgenommen, und das Wasser mittelst Chlor... bestimmt.

... Resultate von fünf, jedesmal mit 0,5 Gr. angestellten ...n waren:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlensäure	1, 51	1, 51	1,505	1,504	1,506
Wasser	0,609	0,612	0,606	0,610	0,602

...ernach hätten wir im Durchschnitt 1,507 Kohlensäure ...08 Wasser.

... Zusammensetzung nach % wäre demnach folgende:

Kohlenstoff	83,34
Wasserstoff	13,51 (A)
Verlust in Sauerstoff bestehend	3,15

...ese Zusammensetzung zeigt, dass die untersuchte Sub... ...ich sehr dem Kohlenwasserstoff nähert. Wie man sieht, ... Sauerstoffmenge sehr gering, und es kann demnach die ...er Sauerstoffatome in der Verbindung nur sehr gering ... Um jedoch jeden Zweifel über die Gegenwart des Sauer... ...u beseitigen, behandelte ich die geschmolzene Substanz ...lium, welches dadurch sich in der Wärme oxydirte, und ...twicklung einer geringen Menge von brennbarem Gase ...sste. Ich brauche nicht zu sagen, dass die Substanz, um ... vollständig als möglich zu trocknen, lange Zeit bei ... Temperatur von 120° im Schmelzen erhalten wurde.

Es ist schwierig, aus dieser Analyse eine Formel abzuleiten, denn wenn wir selbst auch nur ein Atom Sauerstoff darin annehmen, so hätten wir mehr als 70 Atome Wasserstoff. Aber die unvermeidlichen Beobachtungsfehler, besonders bei der Bestimmung des Wasserstoffs, machen diese Berechnung unzuverlässig. In solchen Fällen muss man die durch den Versuch erhaltene Zusammensetzung aus einem theoretischen Gesichtspunkt, welcher erlaubt, dass man die Resultate beurtheile und die unvermeidlichen Fehler berichtige, betrachten.

In dieser Absicht versuchte ich zuerst die Dichtigkeit des Dampfes des Margarons nach dem Verfahren von Dumas aufzusuchen; ich musste es aber unterlassen, da ein Antheil Margaron, vor der Verflüchtigung, zersetzt wurde.

Vergleichen wir jedoch die gefundene Zusammensetzung mit derjenigen der Margarinsäure, so lassen sich sehr interessante Verhältnisse auffinden. — Nach Chevreul's Analyse besteht die Margarinsäure aus:

	Kohlenstoff	79,053	C^{35}
(B)	Wasserstoff	12,010	H^{65}
	Sauerstoff	8,937	O^{3}

Die Stearinsäure aus:

Kohlenstoff	80,145	C^{70}
Wasserstoff	12,468	H^{134}
Sauerstoff	7,377	O^{5}

Berzelius aber hält, nach mir sehr richtig scheinenden Betrachtungen, für die Margarinsäure folgende Formel für die richtige: $C^{35} H^{67} O^{3}$; so dass, wenn wir die Quantität von $C^{35} H^{67}$ mit R bezeichnen, die beiden genannten Säuren dasselbe Radical hätten, und sich durch RO^{3} und $R^{2}O^{5}$ bezeichnen liessen; der Unterschied bestände blos in 2 Atomen mehr oder weniger Wasserstoff, und wenn auch die bekannte Genauigkeit des Analytikers anfangs diese Modification nicht zu erlauben schien, so liess sie sich doch einigermaassen durch die Schwierigkeit, die angewandten Stoffe zu reinigen, rechtfertigen *).

*) Chevreul hatte schon diese Verhältnisse der Zusammensetzung bemerkt und den Vorschlag gemacht, die Stearinsäure, Marg

Wie dem nun sei, wenn man die Formel $O^3 H^{67} C^{35}$ für die Margarinsäure annimmt, so sieht man, dass sie mit $CO^2 + OH^{67} C^{34}$ bezeichnet werden kann.

Die Zusammensetzung $OH^{67} C^{34}$ wäre also nach % :

Kohlenstoff	. .	83,38
Wasserstoff	. .	13,41
Sauerstoff	. .	3,21

Die analysirte Substanz A giebt:

Kohlenstoff	. .	83,34
Wasserstoff	. .	13,51 *)
Sauerstoff	. .	3,15

Diese Zahlen stimmen mit den ersten beinahe vollkommen überein, woraus hervorgeht, dass die Zusammensetzung des Margarons mit $OH^{67} C^{34}$ bezeichnet werden kann, wonach es nichts andres als Margarinsäure mit 1 Atom Kohlensäure weniger wäre, denn $OH^{67} C^{34} = O^3 H^{67} C^{35} - CO^2$. Um durch einen Versuch diese Vermuthung zu bestätigen, mengte ich Margarinsäure und Aetzbaryt genau in dem Verhältniss eines Atoms jeder dieser beiden Substanzen, wobei ich das Wasser, welches die krystallisirte Margarinsäure enthält, in Rechnung brachte. Als Destillationsproducte erhielt ich wirklich dieselbe Substanz, und als Rückstand, durch etwas Kohle geschwärzten kohlensauren Baryt. Multiplicirt man mit 3 die Anzahl Atome der destillirten Substanz, so erhält man $O^3 H^{201} C^{102} = O^3 H^{67} C^{35} + H^{134} C^{67}$, d. h. sie wird ausgedrückt durch Margarinsäure plus Doppel-Kohlenwasserstoff. Sie wäre also

[...]ige Säure (acide margareux) zu nennen. Diese damals zu kühn [sch]einende Neuerung liesse sich gegenwärtig durch die in der orga[ni]schen Chemie gemachten Entdeckungen genugsam rechtfertigen. Auch [mu]ss ich noch bemerken, dass Hr. Chevreul in seiner ersten Ab[ha]ndlung über die fetten Körper, als er von der Destillation der Mar[ga]rinsäure spricht, sagt, dass unter einer sehr kleinen Quantität von [un]verseifbaren Producten, welche dabei erhalten werden, er eine [...]te, perlmutterglänzende Substanz, die mit der Margarinsäure grosse [An]alogie hatte, beobachtet habe. Es ist wohl möglich, dass diese Sub[st]anz nichts anderes als Margaron war. Diese Thatsache ist aber noch [zu] berichtigen, und ihre Erklärung liesse sich leicht von der so eben [vo]n uns gegebenen Theorie ableiten.

*) Die Resultate dieser Analyse sind fast dieselben, wie die von Pelletier beim Ambreïn erhaltenen. (Annales de Chimie et de Physique, [T]. 51.)

in diesem Falle eine Art Margarinäther, in welchem die Eigenschaften der Säure durch den Kohlenwasserstoff neutralisirt sind.

Diese Substanz bietet unter diesem Gesichtspunkte eine auffallende Analogie mit dem brenzlichen Essig-Geist (esprit pyro-acétique) dar, welcher, nach der Analyse von Liebig und Dumas, durch Essigsäure plus Kohlenwasserstoffhydrat dargestellt werden kann*). Das Margaron, dessen Formel $C^{34} H^{67} O$ oder $C^{68} H^{134} O^2$ ist, kann durch Kohlenwasserstoff plus Kohlensäure bezeichnet werden, weil $C^{68} H^{134} O^2 = CO^2 \; C^{67} H^{134}$; es liess sich also natürlich voraussetzen, dass durch Behandlung des Margarons mit caustischen Alkalien bei höherer Temperatur, das halbe Atom Kohlensäure, welche es enthält, entzogen, und Paraffin erhalten werden würde. Dieses geschieht auch wirklich, aber nur unvollständig, erstens weil bei niedriger Temperatur das Margaron keine Verbindung mit dem Alkali eingeht, und dann, weil, wenn man das Gemenge erhitzt, die Flüchtigkeit des Margarons dasselbe grösstentheils der Einwirkung der Basis entzieht. Demungeachtet, wenn man Margaron mit dem halben Gewichtstheil caustischen Kalk destillirt, erhält man als Product eine Substanz, deren Schmelzpunkt nur ungefähr bei 60° liegt, und deren Charactere sich denen des Paraffin nähern; der Rückstand enthält einen gewissen Antheil kohlensauren Kalk. Ich zweifle nicht, dass durch hinlängliche Wiederholung der Behandlung das Margaron endlich doch in Paraffin umgewandelt wird. Margarinsäure kann also in ihren Elementen durch Kohlensäure plus Doppelkohlenwasserstoff dargestellt werden. Wenn man ihr nun zuerst durch Destillation mit Alkalien ⅔ ihrer Kohlen

*) In der Abhandlung, welche ich der *Académie des Sciences* vorlegte, bediente ich mich des Namens brenzlicher Margarin-Geist (esprit pyromargarique) wegen der analogen Zusammensetzung dieses Körpers und des Essiggeistes; aber nach den richtigen Bemerkungen der Hrn. Thénard und Chevreul, Berichterstatter über meine Arbeit, musste ich dieser Benennung entsagen. Ich nahm nun den Namen Margaron an. Diese Benennung hat den Vortheil, dass man leicht zusammengesetzte Namen daraus bilden kann, und man sich zu gleicher Zeit des Grundstoffs erinnert, aus dem es erzeugt worden ist. Nach dieser Nomenclatur wird man also brenzlichen Essiggeist, Stearingeist, Oleingeist mit Aceton, Stearon, Oleon bezeichnen.

dere entzieht, so wird sie in Margaron umgewandelt; entzieht man ihr endlich durch vollständige Zersetzung das letzte Drittel, so erhält man Paraffin.

Stearinsäure.

Nachdem ich die Einwirkung des Kalks auf die Margarinsäure insbesondere untersucht hatte, veranlasste mich die Analogie, dasselbe mit den andern Fettsäuren — mit Stearin- und Oleinsäure vorzunehmen.

Die Stearinsäure wurde auf dieselbe Weise wie die Margarinsäure behandelt, und eine ähnliche, aber weniger schmelzbare und etwas verschieden zusammengesetzte Substanz, war das Product. Nach % besteht sie aus:

Kohlenstoff	. .	84,78
Wasserstoff	. .	13,77 (C)
Sauerstoff	. .	1,45

Nach Chevreul's Analyse sättigt ein Atom Stearinsäure, $O^5 H^{134} C^{70}$ 2, Atome Basis. Wenn man davon die zur Sättigung der 2 Atome Basis nöthige Quantität Kohlensäure abzieht, welche letztere bei der Destillation der Stearinsäure mit den Alkalien als Carbonate zurückbleiben: so erhält man $O^5 H^{134} C^{70} = O^4 C^2 + H^{134} C^{68} O$. Die Zusammensetzung des zweiten Gliedes $H^{134} C^{68} O$ wäre also nach %:

Kohlenstoff	. .	84,728
Wasserstoff	. .	13,640
Sauerstoff	. .	1,632

welches beinahe ganz der Zusammensetzung von (C) entspricht.

In diesem Falle wäre die Substanz, welche wir *Stearon* heissen, ebenfalls eine Art Aether, ausgedrückt durch $O H^{134} C^{68}$. Multipliciren wir dieses durch 5, so erhalten wir $O^5 H^{670} C^{340} = O^5 H^{134} C^{70} + H^{536} C^{270}$, d. h. Stearinsäure plus Kohlenwasserstoff. Letzterer ist aber nicht als Doppelkohlenwasserstoff vorhanden. Bezeichnen wir $H^{67} C^{34}$ mit K, so erhalten wir für das Margaron OK und für das Stearon OK^2.

Das Stearon besitzt die meisten äussern Charaktere des Margarons.

Wenn man es, durch Krystallisiren in Alkohol, reinigt, so schmilzt es erst bei 86°; und ist auch weniger löslich in Alkohol und Aether.

Wegen der leichten Brennbarkeit und des hohen Schmelzpunctes, könnten das Stearon und das Margaron leicht das Wachs und andere Brennstoffe bei der Zimmerbeleuchtung ersetzen; sie haben aber den Uebelstand mit der Margarin- und Stearinsäure gemein, dass sie nach dem Schmelzen ausserordentlich dünnflüssig sind.

Oleinsäure.

Durch gleiche Behandlung der Oleinsäure erhält man ebenfalls als Rückstand kohlensauren Kalk; als Destillationsproduct, gleich beim Anfang der Operation, eine flüssige Substanz, welche nur Spuren von festen Substanzen absetzt. Diese Substanz hat keine sauren Eigenschaften, ist nicht verseifbar, und scheint sich zur Oleinsäure eben so zu verhalten, wie das Margaron und Stearon zur Margarin- und Stearinsäure. Die Schwierigkeit, die Oleinsäure rein darzustellen und das *Oleon* vollkommen von andern flüssigen Destillations-Producten zu befreien, verhinderten mich seine Zusammensetzung und Verhältnisse zur Oleinsäure genau zu untersuchen.

Wenn es aber jetzt schon erlaubt ist, eine Vermuthung über seine Zusammensetzung auszusprechen, so darf man es der Analogie nach als Oleinsäure minus Kohlensäure betrachten, und nimmt man für die Oleinsäure die Formel von Chevreul, $C^{70} H^{120} O^5$, an, so erhält man für das Oleon $C^{58} H^{120} O = C^{70} H^{120} O^5 - C^2 O^4$.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Ueber die in der Natur vorkommenden Eisenoxydhydrate,*

von

Prof. Dr. Fr. v. Kobell.

Man hat bisher fast allgemein angenommen, dass das *Nadeleisenerz*, der *Göthit* und *Lepidokrokit*, die mehr entwickelt krystallisirten Varietäten des Brauneisenerzes sind, und hat daher auch für jene die Formel $\dddot{F}e^2 \dot{H}^3$ vorausgesetzt, welche für das Brauneisenerz durch mehrere Analysen nachgewiesen wurde. Von diesen Mineralien sind übrigens bis jetzt noch keine Analysen erschienen; und wenn auch einige Mineralogen verschiedene Species daraus gemacht haben, so fehlte dazu doch immer noch die Bestätigung von Seiten der Chemie.

Ich glaube daher durch die folgenden Analysen eine Lücke unserer bisherigen Kenntnisse in dieser Beziehung ausfüllen zu können.

a) *Nadeleisenerz.*

Mit dem Namen *Nadeleisenerz* hat Breithaupt die Krystalle von Eisenoxydhydrat belegt, welche von Philipps und Brooke beschrieben wurden. Diese Beschreibung bezieht sich auf die in der Nähe von Bristol vorkommende Varietät; diejenige, welche ich analysirte, ist von Oberkirchen im Oldenburgischen, für welche Breithaupt das specifische Gewicht zu 4,214 angiebt.

Das Mineral bildet büschelförmig zusammengehäufte schilfförmige Krystalle und strahlige Massen. Wegen der starken Verwachsung konnten keine Winkel gemessen werden, doch zeigt der ganze Habitus und der sehr vollkommene Blätterdurchgang nach der langen Diagonale, dass die Krystalle mit denen von Bristol übereinkommen. — Sie finden sich mit faserigem

Rotheisenerz verwachsen, welches stellenweise deutlich ausgeschieden ist, und sitzen auf Quarz in der Höhle einer Chalcedonkugel.

Die Härte ist kaum merklich höher, als beim Apatit.

Dünne Blättchen sind durchscheinend und halbdurchsichtig von bräunlicher Farbe, sonst ist die Farbe schwärzlichbraun. Die Farbe des Pulvers ist, je nach der Feinheit, bräunlichgelb-ockergelb.

Der Glanz ist auf den Spaltungsflächen sehr lebhaft, unvollkommen diamantartig.

Vor dem Löthrohre können die feinsten Blättchen nur schwer zu einer stahlgrauen Masse gerundet werden.

Das Wasser in Kolben riecht etwas brandig und reagirt schwach alkalisch.

Zur Analyse wurden 66 Gran der reinsten Stücke ausgewählt. Das Ausglühen geschah über der Weingeistlampe. Die Stücke hatten nach dem Glühen ihren Glanz behalten und eine bräunlich-rothe Farbe angenommen. Sie wurden noch einmal vor dem Gebläse geglüht, doch war der weitere Gewichtsverlust unmerklich und rührte von einer theilweisen Desoxydation her, da nun die Farbe stahlgrau geworden war und die Stücke auf die Magnetnadel wirkten.

Bei der Analyse wurde besondere Rücksicht auf einen Gehalt an Eisenoxydul, Manganoxyd und Phosphorsäure genommen, woven indessen nichts gefunden werden konnte.

Das Resultat für 100 Theile ist:

Eisenoxyd	90,53	- 27,75
Wasser	9,47	- 8,42
Spur von Kieselerde		
	100,00	

Diese Analyse giebt unzweifelhaft die Formel $\dddot{F}e\,\dot{H}$, wonach in 100 Theilen:

Eisenoxyd	89,69
Wasser	10,31
	100,00

Die Probe enthält etwas Eisenoxyd beigemengt, wie aus dem angegebenen Vorkommen erhellt.

Die von Breithaupt*) untersuchten Varietäten enthalten 10—11 p. C. Wasser, was dieser Formel noch näher kommt, wenn das Uebrige, wie sehr wahrscheinlich, nur Eisenoxyd ist.

b) *Göthit.*

Man hat *Göthit*, auch *Pyrosiderit* oder *Rubinglimmer*, die dünnen tafelartigen und blättchenförmigen Krystalle von Eisenoxydhydrat genannt, welche zu kleinen Drusen zusammengehäuft auf Brauneisenerz zu Eiserfeld im Nassauischen vorkommen.

Sie sind nach den breiten Flächen vollkommen spaltbar, was man gewöhnlich, wegen der Dünne der Blättchen, nicht wahrnehmen kann. Ihre Farbe ist hyazinthroth, der Strich ockergelb, ganz wie beim Nadeleisenerz.

Der Glanz ist unvollkommen diamantartig, zum Glasglanz geneigt.

Vor dem Löthrohre runden sich die feinsten Blättchen nur schwer zur schwarzen Kugel.

Das Wasser im Kolben riecht etwas brandig und reagirt schwach alkalisch.

Mit Salzsäure befeuchtet ertheilt er der Flamme vorübergehend blaue Färbung, was einen geringen Gehalt an Kupferoxyd verräth.

Zur Analyse wurden 41 Gran angewendet.

Nach dem Glühen waren die Blättchen bräunlichroth und undurchsichtig geworden, sonst nicht merklich verändert.

Die Analyse gab:

Eisenoxyd	86,35	—	26,47
Wasser	11,36	—	10,12
Kieselerde	0,85		
Manganoxyd	0,51		
Kupferoxyd	0,91		
Spur von Kalkerde			
	100,00		

Diese Mischung stimmt also im Wesentlichen mit der vorigen überein und giebt, eine kleine Menge von Wasser als hygroskopisch abgerechnet, die Formel $\ddot{F}e\,\dot{H}$.

*) *Charakteristik des Mineralsystems.* 3te Aufl. S. 221.

c) *Lepidokrokit.*

Dieses Mineral, welches sich gewöhnlich in rundlichen Massen von schuppig-faseriger Structur findet, unterscheidet sich in der Farbe des Striches etwas von den vorhergehenden; sie ist merklich dunkler und mehr bräunlichgelb, mit einen Stich ins Rothe, als lichte ockergelb. — Da man bei den Mineralien von solchem Formationsszustande fast immer auf Einmengungen rechnen darf, so ist es von besonderer Wichtigkeit, ihr Vorkommen zu beachten. Die Varietät, welche ich untersuchte, angeblich vom Hollerterzug im Westerwald, kommt mit Psilomelan *) verwachsen vor, und dass dieser stellenweis innig damit gemengt ist, zeigt die Farbe, welche sich dann ins Graue zieht. Ich glaube daher, dass die Differenz im Striche, sowie im chemischen Verhalten nur von solcher Einmengung herrühre.

Von der Löthröhre verhält er sich wie die vorhergehenden, giebt aber mit Borax im Oxydationsfeuer Reaction von eisenhaltigem Manganoxyd.

Beim Auflösen in Salzsäure entwickelt sich Chlor.

Die Analyse, mit 36 Gran der reinsten Stücke angestellt, gab:

Eisenoxyd	85,65	-	26,26
Wasser	11,50	-	10,22
Kieselerde	0,35		
Manganoxyd	2,50		
Spuren von Kalkerde			
	100,00		

Die Formel ist wieder $\dddot{F}e\ \dot{H}$, da solche Aggregate immer etwas Wasser als zufällig enthalten und auch ein kleiner Theil davon auf das Manganoxyd kommt.

d) *Stilpnosiderit.*

Der *Stilpnosiderit* oder das Pecheisenerz kommt von opalartiger Formation vor. Der Strich ist okergelb, aber höher in der Farbe, als beim Nadeleisenerz.

Vor der Löthröhre schmilzt er in dünnen Splittern merklich leichter, als die vorhergehenden Mineralien, zu einem magnetischen Glase.

*) Dieser Psilomelan enthält keine Baryterde.

Die analysirte Varietät aus dem [illegible] gab:

Eisenoxyd	82,87
Wasser	13,46
Phosphorsäure	3,00
Kieselerde	0,67
	100,00

Ausserdem Spuren von Manganoxyd, Kupferoxyd und Kalkerde.

Dieses Mineral ist also mit einer geringen Menge von phosphorsaurem Eisenoxydhydrat verunreinigt, und da diese letztere Verbindung nicht genau zu berechnen ist, so bleibt die Art des Eisenoxydhydrats etwas zweifelhaft. Soviel scheint indessen wahrscheinlich, dass auf das Oxyd nicht über 11 p. C. Wasser treffen; daher es sich wohl an die vorigen mit der Formel $\dddot{F}e\ \dot{H}$ anschliessen dürfte.

e) *Brauneisenerz.*

Für dieses wichtige und allgemein verbreitete Mineral geben die bisherigen Analysen mehr oder weniger annähernd die Formel $\dddot{F}e^2\ \dot{H}^3$. Von genauen neueren Analysen stimmt damit vorzüglich die einer Varietät von Willsdruff von **Kersten**. Dieser fand

Eisenoxyd	6[illegible],933
Kieselerde	22,[illegible]0 (eingemengt)
Thonerde	1,838
Phosphorsäure	1,825
Wasser	10,412
Manganoxyd	1,292
	100,000

In der hiesigen akademischen Sammlung findet sich eine schöne Varietät von sehr zart und langfaseriger Structur und ockergelber Farbe von Kamensk im Gouvernement Perm. Ich habe sie analysirt und folgende Resultate erhalten:

Eisenoxyd	83,38	-	25,56
Wasser	15,01	-	13,34
Kieselerde	1,61		
	100,00		

Die Formel ist also $\dddot{F}e^2\ \dot{H}^3$.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass in der Natur zwei wesentlich verschiedene Eisenoxydhydrate vorkommen, das eine bestehend aus 1 Mischungsgewicht Eisenoxyd und 1 M. G. Wasser, das andere bestehend aus 2 M. G. Eisenoxyd und 3 M. G. Wasser.

Das erstere ist ziemlich selten und umfasst diejenigen Mineralien, welche man bisher *Nadeleisenerz*, *Göthit*, *Rubinglimmer*, *Pyrosiderit*, *Lepidokrokit*, *Weichbrauneisenerz*, *Stilpnosiderit* und *Pecheisenerz* genannt hat. Alle diese Mineralien sind (vielleicht den Stilpnosiderit, vorzüglich des opalartigen Formationszustandes wegen, ausgenommen) nur als Varietäten einer Species anzusehen, wofür ich den Namen *Göthit* aus den übrigen auswählen möchte.

Das andere, sehr allgemein verbreitete, Hydrat bildet den *Brauneisenstein* oder das *Brauneisenerz* und entsteht auch, nach Berzelius, beim Rosten des Eisens durch Wasser.

Ausser diesen beiden, in der Natur vorkommenden Hydraten giebt es noch ein anderes, welches man erhält, wenn eine Eisenoxydauflösung durch Aetzammoniak gefällt wird. Dieses besteht nach L. Gmelin aus 81,49 Eisenoxyd und 18,51 Wasser, welches der Formel $\ddot{F}e\,\dot{H}^3$ entspricht.

Vergleicht man in diesen Verbindungen die Sauerstoffmengen von Wasser und Eisenoxyd, so erhält man folgende Proportionen:

1 : 3 — Göthit
1½ : 3 — Brauneisenerz
2 : 6 — durch Ammoniak gefälltes Hydrat.

---

2) *Vorläufige Notiz über das Mercaptan und die Hydroxanthonsäure,*

von

Professor Dr. W. Ch. Zeise in Kopenhagen *).

Ich übersende Ihnen anbei ein Exemplar einer Denkschrift, worin ich zunächst vorzüglich von derjenigen meiner neuen

*) Aus einem Schreiben an Schweigger-Seidel d. d. den 6. [illegible]

Schwefel-Verbindungen gehandelt habe, welche sich durch die Eigenschaft, auf die Metallverbindungen zu wirken, charakterisirt *). Binnen Kurzem hoffe ich, Ihnen eine andere Abhandlung senden zu können, welche neue Untersuchungen über die *Hydroxanthonsäure* enthalten wird. Wie es scheint, so ist dieser Gegenstand, nach dem Studium des *Mercaptans*, gerade zur rechten Zeit wieder von mir aufgenommen worden. Ich melde Ihnen hierbei nur vorläufig, mein Freund, dass die Verbindung, der ich den Namen *xanthogensaures Kali* gegeben hatte, $Ka + S^4 C^6 H^{10} O^2$ zu sein scheint, so dass wohl die Verhältnisstheile des Schwefels und des Kaliums, aber nicht die Quantität des Kohlenstoffes scharf genug bestimmt worden sind in meinen ersten Versuchen.

---

3) *Ueber eine merkwürdige Reduction und Krystallisation des Antimonoxyds,*

von

Dr. L. F. Bley in Bernburg.

Zur Bereitung des Antimonoxyds hatte ich chemisch reines Metall in Salpetersäure gelöst und das dabei entstandene basische Oxydulsalz so lange mit Wasser digerirt, bis dasselbe nicht mehr sauer reagirte. Dieses Oxyd wurde, nachdem das Wasser abgetropft war und die Masse auf dem Filter einige Consistenz gewonnen hatte, wohl in Papier eingeschlagen, auf der Ziegelsteinröhre eines Stubenofens zum Trocknen hingelegt. Schon einige Tage hatte es so gelegen, ohne dass eine andere Veränderung wahrzunehmen gewesen wäre, als die des Trockenwerdens. Nachdem es fast trocken geworden und die Ofenröhre etwa eine Temperatur von höchstens + 25° R. angenommen hatte, stiess das Oxyd plötzlich Rauch aus. Beim Herausnehmen fand sich dasselbe in der Mitte glühend, so dass die Hitze sich nach den Seiten hin verbreitend, einen Theil des

*) Diese Abhandlung über das Mercaptan u. s. w. wird eins der nächsten Hefte mittheilen. Eine vorläufige Nachricht davon wurde bereits im *N. Jahrb. d. Ch. u. Ph.* 1833. VIII. 146 gegeben.

D. Red.

Papiers verkohlte, wodurch, unter Mitwirkung der Hitze, ei Theil des Oxydes zu Metall, in schönen silberweiss glänzende kleinen Nadeln, reducirt wurde. Ein anderer Theil, der mind heiss geworden, war aus dem pulverförmigen, nur unter de Loupe krystallinisch erscheinenden Zustande, in ½ bis 2½ Li nien langen Nadeln krystallisirt, von denen einige die Stärk einer Stecknadel mittlerer Dicke besassen, andere so fein con struirt waren, dass sie dem unbewaffneten Auge nur als wolli ger Ueberzug erschienen. Der grössere Theil blieb pulverför mig von schmutzig gelbweisser Farbe zurück.

Ich erinnere mich nicht über eine, bei so niedriger Tem peratur, gleichsam von selbst erfolgte Reduction des Antimon oxyds eine Mittheilung gefunden zu haben; auch L. Gmeli hat in seinem vortrefflichen Handbuche der theoretischen Chemi derselben nicht gedacht, daher ich mir diese Mittheilung er laube *).

---

4) *Notiz über das Verhalten verschiedener Wachs- und Talgkerzen, hinsichtlich der Helligkeit beim Brennen und des dabei stattfindenden Verlustes,*

von

Dr. F. L. Bley in Bernburg.

Das im Handel zu einem sehr billigen Preise vorkommende sogenannte japanische Wachs gab mir Veranlassung, seine Anwendbarkeit zu Kerzen zu prüfen. Zu dem Ende goss ich mir von demselben, dann von reinem weissen Wachse, von gelbem Wachse und von Talg einige Kerzen, und verglich sie bei 27″ 10‴ Barometerstand und + 15° R. Temperatur hinsichtlich ihrer leuchtenden Kraft und des beim Brennen stattfindenden Verlustes.

*) Sollte diese interessante Erscheinung nicht vielleicht zum Kreis der Krystallisations-Phänomene gehören, und die Reduction nur ei Folge der Einwirkung des durch die beim plötzlichen Krystallisiren d Oxydes entwickelte Hitze verkohlten Papieres sein? Demungeacht ist die Erscheinung unter diesen Umständen auffallend und neu.
Schw.-Sdl.

Eine Kerze von *weissem Wachse*, 14 Drachmen und 46 Gran wiegend, verlor in $2^1/_2$ Stunden 7 Drachmen und 41 Gran.

Eine dergleichen von *japanischem Wachse* von demselben Gewichte verlor in derselben Zeit 8 Drachmen 13 Gran.

Eine von *gelbem Wachse*, genau ebenso schwer, gab einen Verlust von 8 Drachmen 11 Gran.

Ein *Talglicht* von demselben Gewichte verlor 6 Drachmen und 30 Gran.

Am hellsten brannte das Talglicht, etwas weniger hell das gelbe Wachslicht, darauf folgte das weisse und zuletzt das aus japanischem Wachse bereitete, welches letztere indess dem aus weissem Wachse bereiteten ziemlich gleichkam. Da der Preis des japanischen zum weissen Wachse sich wie 4 : 7 verhält, so verdient es allerdings grosse Beachtung in ökonomischer Hinsicht.

---

5) *Zusammensetzung der Fettsubstanzen.*

In der Sitzung der Pariser Akademie am 20. Jan. a. c. legte Herr Lecanu Beobachtungen *über die chemische Zusammensetzung der fetten Körper* vor.

„Wenn wir versuchen, die in dieser Denkschrift auseinandergesetzten Thatsachen übersichtlich zusammenzufassen," sagt Herr Lecanu, „so werden wir sehen:"

„1) Dass sie dahin führen, die Ansichten, welche man sich bis dahin über die chemische Zusammensetzung der fetten Körper gebildet hatte, bedeutend zu modificiren, dermaassen, dass zwischen dem grössten Theile dieser Körper animalischen Ursprungs und dem grössten Theile derer vegetabilischen Ursprungs wesentliche Unterschiede zugestanden werden müssen;" indem,

„2) wenn die fetten Körper vegetabilischen Ursprungs lediglich ein flüssiges Princip und ein starres, in verschiedenen Mengungsverhältnissen, zu enthalten scheinen, wie man seit langer Zeit bereits angenommen hat, diejenigen animalischen Ursprungs, ausser einem flüssigen Principe, wenigstens zwei starre Principe enthalten, von denen das leichter schmelzbare und im Aether ungleich löslichere dem starren Principe der vegetabilischen Oele zu entsprechen scheint. Diese beiden Prin-

eine scheinen durch ihre Mengung das Stearin zu constituire welches vermittelst des Alkohol erhalten wird. Aber nur de eine minder schmelzbare Theil wird nun in Zukunft allein de Namen „*Stearin*“ beibehalten dürfen, der andere hingegen ein eigenthümlichen Namen erhalten müssen, wofür man wohl d das Margarine wählen könnte *), dabei aber zu unterscheide hätte zwischen dem Margarin der Saamen **) und dem d Oele, welche, ungeachtet grosser Analogien, doch keineswe ident sind.“

„3) Dass die Butter, unter den animalischen, und das st Muscatöl, unter den vegetabilischen Fetten, schon eine A nahme bilden von jener gemeinsamen Regel, indem erstere d vegetabilischen Oelen, das andere hingegen den animalisch Fetten sich anschliesst.“

„Dass *reines Stearin* sich durch die Wirkung der Alk lien in Stearinsäure und in Glycerin umwandele und seiner Z sammensetzung nach durch wasserleere Stearinsäure plus gleichfa wasserleeres Glycerin repräsentirt werden könne.“ (*L'Instit* 1834. No. 37. S. 30.)

---

6) *Ueber die nähren[de] Eigenschaft der Gallerte.*

Als Curiosum verdient folgende Notiz einige Berücksich tigung.

Am 20. Jan. 1834 wurde der Pariser Akademie ein Schrei ben des Herrn Gannal mitgetheilt, worin dieser anzeigte, da er nach 70 tägigen Versuchen, denen er sich unterzogen, gla versichern zu können, dass die Gallerte keineswegs nähren Eigenschaften besitze. „Um diese Erklärung zu unterstützen schreibt Herr Gannal, „biete ich den Anhängern der entg gengesetzten Lehre an, dass wir uns gemeinschaftlich ein

*) Man vergleiche hiermit die analogen Beobachtungen des Pro fessors Joss zu Wien im 1sten Hefte vorliegender Zuschrift S. 39.

**) *Margarine des graines* steht im Originale. Sollte diess nicht vie leicht ein Druckfehler sein und *graisses* (Fette) heissen müssen? D ausführliche Abhandlung wird uns darüber bald aufklären.

D. Red.

bestimmten Nahrungsregime unterwerfen wollen, zur endlichen Entscheidung dieser für die politische Oekonomie so wichtigen Frage." Dieser Brief wurde an die für die Gallerte niedergesetzte Commission übersandt und dieselbe eingeladen, den über diese Frage abzustattenden Bericht möglichst zu beschleunigen. In der folgenden Sitzung der Akademie (am 27. Jan.) erklärte nunmehr Herr Julie-Fontenelle, in Erwiederung auf jene Behauptung Gannal's, schriftlich, dass er nach 18 monatlichen, alle Vierteljahr mit 12 bis 15 verschiedenen Personen jeden Alters und Geschlechtes angestellten Versuchen, im Stande sei, die nährende Eigenschaft der Gallerte unbestreitbar zu beweisen. Er beabsichtigt diese Arbeit unverweilt der Akademie vorzulegen. *L'Institut* II. ann. No. 37. den 23. Jan. 1834. S. 30 u. No. 38. d. 1. Febr. S. 37.)

Der Name Gannal hat bekanntlich in den Annalen der wissenschaftlichen Mystificationen einen schönen Klang erlangt, durch die vor einigen Jahren furore machende Entdeckung künstlicher Diamanten-Bildung durch Zerlegung des Schwefelkohlenstoffs mit Phosphor. Aehnlich mag es sich mit dieser neuen wichtigen Entdeckung verhalten.

---

7) *Notiz über den Gehirnsand,*

vom

Geh. Hofr. und Commenthur Wurzer in Marburg*).

Bereits viermal habe ich Concretionen chemisch untersucht, welche man häufig in der Zirbeldrüse antrifft und beim Drücken derselben zwischen den Fingern fühlt. Sie kommen unter dem Namen *Gehirnsand* vor, und sind unregelmässig geformt. Auf ihrer Oberfläche sind sie meistens scharf und rauh.

Die Stückchen, welche ich erhielt, waren stets zu klein, um Manches *mit Bestimmtheit* davon angeben zu können. Diessmal erhielt ich von der hiesigen Anatomie eine solche Concretion, die genau 0,3 Gran N. M. Gw. wog. Die aufgefun-

*) Aus einem Schreiben an Schweigger-Seidel d. d. den 12. Febr. 1834.

deren Bestandtheile waren ganz dieselben, welche ich früher in ihnen angetroffen hatte, und waren: phosphorsaurer Kalk, kohlensaurer Kalk, *Eisen* und *Mangan*.

---

8) *Künstliche Krystalle von Zwiefach Schwefel-Zinn.*

In der Sitzung der Pariser Akademie vom 23. Sept. 1833 wurde eine von Herrn Gaudin eingesandte prächtige Krystallisation von *Zwiefach Schwefel-Zinn* in Form einer regelmässigen hexagonalen Tafel vom vollkommensten Glanze vorgelegt; die Umrisse der Winkel und Seiten sind von höchster Vollendung. Unter der Lupe erzeugen die hexaëdrischen trichterartigen Vertiefungen und der Parallelismus der neben einander gelagerten Blätter die schönsten Erscheinungen von Symmetrie und von farbigen Streifen. Dieser Krystall ist durch Feuer erhalten worden. Zu bedauern ist, dass Gaudin sein Verfahren nicht beschrieben hat. (*Journ. de Chim. méd.* Decbr. 1833 S. 730.)

Metallurgie.

I.

Beschreibung des Gold-, Silber-, Blei- und Kupferausbringens auf den königl. ungarischen Hütten zu Fernezely (Nagybánya), Kapnik, Felsöbanya, Laposbanya, Olahlaposbanya und Borsa,

von

Carl Kersten,
Assessor beim Königl. Sächs. Ober-Hüttenamte.

Vorwort.

In den Jahren 1827 — 1828 unternahm ich in Begleitung von Herrn T. Moore — dermalen in Columbien, — eine wissenschaftliche Reise durch die Oesterreich'sche Monarchie, und besuchte sämmtliche Silber- und Gold-Hüttenwerke in Ungarn und Siebenbürgen und, mit Ausnahme einiger Kärnthner Werke, auch sämmtliche Blei- und Silberhütten des grossen Kaiserstaates.

Da das Ungarische und Siebenbürgische Hüttenwesen auf einer höheren Stufe der Ausbildung steht, als man im Auslande zu glauben scheint, in neuerer Zeit fast gar nichts darüber öffentlich bekannt geworden ist, und ein mehrfaches glückliches Zusammentreffen günstiger Umstände die Reise sehr instructiv machte, so entschloss ich mich, nach meiner Rückkehr eine Beschreibung der wichtigsten metallurgischen Processe in Ungarn und Siebenbürgen bekannt zu machen. Spätere Reisen und Berufsgeschäfte haben dies bisher verhindert und erst jetzt sehe ich mich in den Stand gesetzt, mein Vorhaben theilweise auszuführen. Ich beginne diese Reiserelationen mit der Beschreibung des Schmelzprocesses im Oberungarischen Inspectorate *Nagybánya*.

Wenn schon das quantitative Metallausbringen dieses Districtes bei weitem von dem in Niederungarn und Siebenbürgen überstiegen wird, darf jedoch die seit einigen Jahren von dem königl. ungarischen Hofkammerrathe v. Svaiczér daselbst eingeführte Methode des Ausbringens keinen Vergleich mit den in gedachten Ländern stattfindenden fürchten, im Gegentheil möchte sie diese in mehr als einer Beziehung übertreffen.

Die mehrsten Data über das Auf- und Ausbringen sind amtlich, und wurden mir von dem Directorio des Oberinspectorats Herrn v. Svaiczér, mitgetheilt. Ich fühle mich um so mehr verpflichtet, diesem ausgezeichneten Chef, so wie den übrigen ungarischen und siebenbürgischen Bergwerksbehörden, mit denen ich in Berührung kam, für die mir zu Theil gewordene ausgezeichnete Zuvorkommenheit und Liberalität hiermit öffentlich meinen Dank abzustatten, als ich hierdurch zugleich die wohl zuweilen stattfindenden irrigen Ansichten, als seien diese minder mittheilend, als die deutschen, aus eigner Erfahrung widerlegen kann.

Die königliche ungarische freie Bergstadt Nagybánya — (deutsch: Grosse Grube) — liegt an dem äussersten Ende Oberungarns, an der Grenze von Siebenbürgen, in dem Szathmarer Comitate, ohngefähr 90 Meilen hinter Wien. Sie liegt in einem äusserst fruchtbaren Thale, auf einer Seite von hohen Gebirgen eingeschlossen, welche sich von Mitternacht nach Mittag erstrecken und bis an die Karpathen hinziehen.

Unter allen Bergstädten, welche ich in verschiedenen Ländern zu sehen Gelegenheit hatte, besitzt Nagybánya die schönste Lage. Es herrscht hier ein sehr mildes Klima, denn die hohen mit kräftigen Laubholzwaldungen bedeckten, Gebirge schützen das Thal gegen die Nordwinde. —

An den Gehängen der Gebirge gedeiht die Rebe und die Kastanie, und was wohl selten vorkommen möchte, der anfahrende Häuer geht durch Weingärten zu dem Stollenmundloch, in dessen Nähe kostbare Früchte reifen.

Was Schemnitz für Niederungarn, Freiberg für Sachsen, Clausthal für den Harz ist, ist Nagybánya für das östliche Oberungarn.

Es ist der Sitz eines Oberinspectorats, welchem die ringsum gelegenen Berg- und Hüttenämter untergeordnet sind. Dieses Oberinspectorat berichtet unmittelbar an die k. k. Allgemeine Hofkammer in Münz- und Bergwesen in Wien, besteht aus einem Präses und mehreren referirenden Assessoren, und scheint in seiner Stellung und seinem Wirkungskreise dem königlichen Oberbergamte zu Freiberg ähnlich zu sein. Ihm sind untergeordnet:

Die Bergämter zu Felsöbánya, Kapnik, Olah-Lapos-bánya und Laposbánya, das Hüttenamt zu Fernezely, die Eisenwerksverwaltungen zu Olah-Lapos, die Berggerichtssubstitutionen zu Felsöbánya und Kapnik und die Herrschaftsprovisoriale zu Nagybánya, Olah-Lapos und Libathin.

Bis zum Jahre 1827 befand sich noch in Nagybánya ein Münzamt, welches ebenfalls unter dem Inspectorate stand. Es ist jedoch jetzt eingegangen und mit dem k. k. Münzamte zu Wien vereinigt worden.

Die Zeit der Erbauung der Stadt Nagybánya dürfte schwer zu ermitteln sein; doch hat sie gewiss schon ein hohes Alter, denn, wie von Born bemerkt, finden sich Urkunden und Freiheitsbriefe vom König Ludwig dem Ersten, aus denen hervorgeht, dass man schon in dem Jahre 1347 hier Bergbau trieb. Im Jahre 1468 verpachtete der berühmte Ungarnkönig Matthias Corvinus das Recht des Bergbaues und Münzens der Stadt Nagybánya für 13,000 Goldgulden pro Jahr.

In den ungarischen Landesgesetzen von 1519 wird von zwei Kammern, welche die königlichen Bergwerkseinkünfte, eine von Kremnitz, die andere von „Rivolum Dominarum" — so hiess ehedem Nagybánya wegen eines durchfliessenden Baches, — erhoben und besorgten, Erwähnung gethan.

Bis ums Jahr 1748 stand die Verwaltung der Nagybányer und der umliegenden Bergwerke unter der Kaschauer ungarischen Cameraladministration; in diesem Jahre wurde in Nagybánya ein eigenes Oberinspectorat errichtet und diesem die Oberaufsicht über den hiesigen Bergbau übertragen.

In früheren Zeiten, noch zu Anfange des 16. Jahrhunderts, war der hiesige Bergbau sehr ergiebig, doch fing er nach dem ersten Viertel dieses Jahrhunderts an abzunehmen; Kriege und Empörungen beförderten sein Sinken und in der Mitte des 17.

Jahrhunderts gerieth er gänzlich in Verfall. Erst in den 60er Jahren des verflossenen Jahrhunderts nahm man den Bergbau in dem nahe bei der Stadt gelegenen Kreuzberge wieder auf und trieb einen 600 Lachter langen tiefen Stolln, um die alten Baue zu gewältigen. — Seit dieser Zeit ist der Bergbau hier in stetem Steigen, ist jedoch jetzt immer noch wegen der grossen Kosten, welche der Herantrieb des Stollns verursacht, noch nicht zur Ausbeute gelangt. —

Der Gang, worauf jetzt die meisten Baue des Kreuzberges umgehen, besteht aus Hornstein, Quarz und Calcedon, in denen Kupferkies, Schwefelkies, Blende, Rothgiltigerz, Grauspiesglaserz und Silberschwärze einbrechen. — Er streicht hora 3 und hat ein Fallen von 80 Grad in Nordwest. Seine Mächtigkeit beträgt öfters 3 Lachter; er zertheilt sich zuweilen in mehrere einige Fuss mächtige Nebentrümer. Der Bergbau in dem Kreuzberge ist königlich und beschäftigt circa 200 Mann.

Der hiesige Privatbergbau ist nicht unbedeutend. Er wird grösstentheils von Eigenlöhnern betrieben, d. i. von solchen Lehnträgern, welche ihre Gruben selbst bearbeiten, zum Theil aber auch von Unterlöhnern, denen gegen einen gewissen Theil der durch sie erzeugten Gefälle der Bergbau von den Lehnträgern überlassen worden ist, den sie auf eigne Kosten treiben.

Eine eigne Classe der Privatbergarbeiter sind die sogenannten Halthäuer, deren Becker*) ausführlich gedenkt. Diese betreiben alte Baue, welche ihnen überlassen worden, nach ihrem eignen Gutbefinden, halten ihr Gezähe selbst, bekommen aber Pulver und Unschlitt von der Grube, deren Betrag ihnen jedoch am Lohntage abgezogen wird. Sie müssen ihre gewonnenen Erze selbst fördern und aufbereiten, wozu sie von der Grube nur die Hunde und Pochwerke unentgeldlich erhalten. Für alles Uebrige müssen sie selbst sorgen. Diese Halthäuer erhalten für die gewonnenen Erze, nach Abzug von 5 p. C. Feuerabgang, auf jeden Denaire Gold, so wie auf jedes Loth Silber, 30 Kreuzer. Diese Halthäuer werden nur in verlassene Abbaue, nie auf ergiebige Erzmittel gelegt, da sie sehr unregelmässige Baue treiben, die stets nur bezwecken, so viel als möglich edle

*) Journal einer bergmännischen Reise durch Ungarn etc. II. Theil p. 50.

Metalle zu gewinnen. — Diese ungeregelten Baue bringen an solchen Stellen, welche den Halthäuern überlassen werden, keinen Nachtheil, im Gegentheil werden hierdurch zuweilen nicht unwichtige Erzmittel aufgefunden.

Ohngleich wichtiger, als der Bergbau bei Nagybánya, ist der zu Felsöbanya, 1 Stunde vor Nagybánya. Der Bergbau hat hier ein sehr hohes Alter, und hat sich ohngeachtet der unglücklichen Ereignisse, welche grösstentheils den Verfall des Nagybanyer Bergbaues herbeiführten, dennoch immer erhalten.

Im Jahre 1523 erhielten die Einwohner von Felsöbanya einen Freiheitsbrief. Im Jahre 1690 wurden ihnen die Bergwerke von Kaiser Leopold um 25,420 Gulden abgekauft, und zugleich noch Freiheit von allen Abgaben und Auflagen für künftige Zeiten zugesichert.

Die mehrsten Baue sind jetzt auf der Grube Borkut. Die Lagerstätte besteht aus mehreren Gängen, welche Quarz, Hornstein, Calcedon, Schwerspath, Kupferkies, Schwefelkies, Blende, Fahlerz, Grauspiesglaserz, Rothgiltigerz und eingesprengtes Gold führen. Ausserdem finden sich hier noch rothes und gelbes Rauschgelb. Die Gänge liefern meistens nur Pocherze, welche in mehreren guteingerichteten Poch- und Waschwerken aufbereitet werden. Während meiner Anwesenheit war man mit der Erbauung mehrerer Pochwerke und Wäschen beschäftigt. Die Schlieche, die man aus den Pochgängen zieht, halten meist 1½ — 2 Loth Silber und die Mark des Letzteren 30 – 40 Denaire Gold, zuweilen sind sie jedoch sehr reich.

Der hiesige gewerkschaftliche Bergbau ist unbedeutend und wird ohne Ordnung betrieben. Auf dem Wege von Nagybánya nach Felsöbanya sieht man Pochwerke, die in dem schlechtesten Zustande sind.

Der Bergbau zu Kapnik ist der bedeutendste des Inspectorats zu Nagybánya und zu ⅔ königlich und ⅓ gewerkschaftlich. — Er war in früheren Zeiten höchst ergiebig, kam jedoch ebenfalls um die Mitte des 18. Jahrhunderts ins Sinken, um welche Zeit die Grube Fürstenstolle von dem Aerario den Gewerken, da diese sie wegen Armuth nicht fortbetreiben konnten, abgekauft und bei der damaligen Errichtung des Inspectorats zu Nagybánya, diesem untergeordnet wurde.

Der grösste Theil des Bergbaues wird auf der rechten

Seite des tiefen Thals, in welchem das Städtchen Kapnik liegt, betrieben. Die Gänge kommen im Sienit vor, streichen sämmtlich von Mittag nach Mitternacht und fallen von Abend nach Morgen. Sie besitzen mehrsteris eine grosse Mächtigkeit, und gehören nach Esmark und Becker zweien Formationen an. Die Gänge der ältesten, welche mehrere Fuss mächtig sind, führen Fahlerz, Schwarzgiltigerz, Blende, rothes Rauschgelb, Braunspath, Kalk- und Flussspath, Quarz und höchst fein eingesprengtes Gold; die der jüngeren, von etwas geringerer Mächtigkeit, führen Bleiglanz, Blende, Schwefel- und Kupferkies, Grauspiesglaserz, Quarz, Hornstein und ebenfalls sehr fein eingesprengtes Gold.

Becker vermuthet, dass der Wenceslai-Gang unter dem südlichen Abhange des Kapnikerthals einer dritten Formation angehöre, da er andere Erze, nämlich gediegenen Arsenik, sichtbares Gold, rothen Schwefelarsenik und Grauspiesglanz führt.

Einer vierten Formation sollen die Gänge der Grube Rota angehören, welche ½ Stunde von Kapnik, fast auf dem höchsten Puncte des hiesigen Gebirges liegt. Diese Grube ist erst seit 70 Jahren von Wallachischen Bergleuten erschürft worden und jetzt in blühendem Zustande. Die dasigen Gänge sind sehr mächtig und führen goldhaltigen Schwefelkies*), Kupferkies, Bleiglanz, Blende, Quarz, Hornstein, Braunstein und Schwerspath.

Die Gewerken haben die Leitung ihres Grubenbetriebes den königlichen Beamten übertragen. Obgleich die Gruben des Kapniker Reviers zuweilen sehr reiche Geschicke liefern, so besteht doch der grösste Theil derselben aus armen 1—2quentlichen Kiesschliechen und mehrlöthigen dürren Erzen, — so wie überhaupt die mehrsten der in dem Nagybanyer Distrikt gewonnenen Kiesschlieche von ¼ — ½ Loth güldischem Silber und 30 Denaire Gold pro Mark güldischen Silbers sind. — —

Anzahl und Lage der Hütten des Nagybanyer Ober-Inspectorats.

In dem *Nagybanyer* Bergwerksdistrikte befinden sich gegen-

*) In mehreren Abänderungen des Schwefelkieses von der Rota bei Kapnik habe ich kleine Mengen von *Selen* aufgefunden. (Siehe Kastners Archiv. Bd. XIV. S. 127 und 183.)

wärtig 4 Silber- und 2 Kupferhütten. Von den 4 Silberhütten sind als Haupthütten zu betrachten

Fernezely und
Kapnik.

Filiale von diesen Hauptwerken sind die Hütten von Laposbanya und Olahlapesbanya. Erstere gehört zu Fernezely, letztere zu Kapnik. Die Kupferhütten sind Borsa und Felsöbanya.

Die Hütte zu Ferneze oder Fernezely ist die grösste des Distriktes und liegt $^3/_4$ Stunde von der Stadt Nagybánya in einem überaus schönen Thale. Sie besteht aus 4 Hohöfen, 1 Treibeheerd, 3 Reverberiröfen, 1 Probirgaden oder Laboratorium und 2 Erzkrämen oder Magazinen, von denen das Eine noch von dem Bergrath Häring erbaut wurde.

Hier befindet sich zugleich auch das Waldamt, unter einem Waldmeister, welches die Hütte, so wie die Probierlaboratorien zu Nagybánya mit Holz und Kohlen versorgt. Das Filial der Fernezelyer Schmelzhütte zu Laposbanya liegt in einer Entfernung von mehreren Stunden seitwärts, und hat 1 Hohofen, 2 Halbhohöfen, worin Armverbleiungs- und Armverbleiungs-Rohschmelzen mit Geschicken von Miszbanya und Illoba betrieben wird. Die weitere Verarbeitung der hier erzeugten Producte geschieht zu Fernezely.

Die 2te Haupthütte zu Kapnik liegt $^1/_2$ Stunde von der Bergstadt gleichen Namens und $3^1/_2$ Stunde von Nagybánya, ist im Besitze von 3 Reverberiröfen, eines Treibeheerdes und 4 Halbhohöfen, von denen jetzt nur drei zur gänzlichen Aufarbeitung der jährlichen Einlösung, welche grösstentheils aus sehr armen 1 — 2quentlichen Kiesschliechen und dürren Silbererzen besteht, in Umtrieb erhalten werden.

Doch beabsichtigte man bei meiner Anwesenheit die Erbauung eines Hohofens. Die Hütte hat 2 Erzkräme oder Magazine, von denen das eine sehr gut und zweckmässig eingerichtet ist und in seiner Anlage denen auf dem Ober-Harze ähnelt.

Das Filial der Kapniker Hütte Olahlapos-bánya, liegt in geringer Entfernung von Kapnik über einem Gebirge, welches die Grenze zwischen dem Szolnoker Komitat und dem Köyarer

Distrikt Siebenbürgens bildet. Es besteht aus 1 Hohofen und 2 Halbhohöfen, in denen Armverbleiung und Armverbleiungslechschmelzen betrieben wird. Diese Hütte liefert ihre erzeugten Producte zur weitern Zugutemachung nach Kapnik.

Borsa liegt 15 Meilen von Nagybánya entfernt, im Marmaroscher Komitate, am äussersten Ende Oberungarns an der Grenze der Bucowina. Die Hütte hat 3 Halbhohöfen und erzeugt silberreiche Schwarzkupfer aus silberhaltigen Kupfer- und Schwefelkiesen. Dieses Etablissement ist nur etwa erst seit 15 Jahren gegründet, aber schon zur Zeit meiner Anwesenheit beabsichtigte man, da der hiesige Bergbau zu schönen Hoffnungen berechtigte, die Erbauung von noch zweien Halbhohöfen. Das hiesige Werk wird gewiss einst von grosser Wichtigkeit werden; leider ist es nur zu sehr entlegen und die ausserordentlich hohen und steilen bewaldeten Gebirge stellen der Communication mit dem flacheren Lande kaum zu gewältigende Hindernisse dar.

Traurig ist das Loos der dortigen beiden Offizianten. Sie befinden sich, so zu sagen, am äussersten Puncte der cultivirten Welt. Der nächste Ort, wo sie Amtsverwandte treffen, ist Kapnik, welches 10 — 12 Meilen entfernt ist, und wohin der Weg nur durch öde waldige Gebirge führt. Das Dorf Borsa ist gänzlich von Wallachen bewohnt, die wegen ihrer Tapferkeit bei den Einfällen der Tartaren unter dem König Béla dem vierten sämmtlich für sich und ihre Nachkommen zu Edelleuten erhoben wurden.

Felsöbánya liegt 1½ Stunde von Nagybánya. In der hiesigen Hütte werden die entsilberten Kupferleche von Fernezely und Kapnik zu Schwarzkupfer durchgestochen, dieses gaar gemacht und unter mehreren Kupferhämmern zu Kaufmannswaare verarbeitet.

Historische Bemerkungen über den Schmelzprocess im Oberinspectórate Nagybánya.

Um die nachfolgende Beschreibung des jetzt auf den Nagybányer Hüttenwerken üblichen Schmelzverfahrens einzuleiten, erscheint es nothwendig, einen kurzen Abriss der Schmelzmethoden zu liefern, die früher in Anwendung waren, um aus den hiesigen Erzen Gold, Silber, Blei und Kupfer zu gewin-

sen. Es kann keineswegs meine Absicht sein, in die früheren Zeiten zurückzugehen, wo noch alle wissenschaftliche Kultur, namentlich in den hiesigen Landen, schlummerte, wo der Zufall die Ausbringungsmethoden bestimmte, die dann durch Tradition Jahrhunderte im Umgang waren; nur mit dem verflossenen Jahrhundert will ich die Geschichte des hiesigen Schmelzwesens beginnen und es bis auf die Gegenwart verfolgen.

Eine ausführliche historische Beschreibung des hiesigen Metallausbringens würde, wenn mir auch hierzu die erforderlichen Data zu Gebote stünden, nur von wenigem Nutzen und geringem Interesse sein, denn während bei den mehrsten Wissenschaften und Künsten das Studium ihrer Geschichte für die Gegenwart wichtig und belehrend ist, macht hiervon das Hüttenwesen in Verein mit der Chemie eine Ausnahme.

Diese Wissenschaften waren Jahrtausende in Kindheit und erst in den letzten Decennien des verflossenen Jahrhunderts wurden sie aus diesem Zustande gerissen, erhoben sich aber auch von dieser Zeit an — merkwürdig genug — mit einer Vehemenz, gleichsam im Fluge, wovon die Geschichte anderer Wissenschaften und Künste nur wenige Beispiele aufzuweisen hat.

In den älteren Zeiten wurden hier alle Erze, welche man für schmelzwürdig hielt, auf die Hütten geliefert und ohne Unterschied, ob sie Kiese, Silber- oder Bleierze waren, zusammengemengt und gemeinschaftlich in niederen Krummöfen verschmolzen. Man erhielt hierdurch Werkbleie, welche auf offenen, nur mit Holz überdeckten Heerden vertrieben wurden. Später führte man hier die Roh-, Anreich- und Frischarbeit ein, dann die gewöhnliche Bleiglanzverschmelzung nach der Art, wie sie in Niederungarn betrieben wurde. Doch diese Methoden entsprachen nicht den gewünschten Zwecken und gehegten Erwartungen. Man versuchte neue. —

Die k. k. Hofkammer zu Wien schickte einen Commissar in der Person des Herrn Franz von Gersdorf hieher, um den Zustand des hiesigen Hüttenwesens zu untersuchen und Anstalten zu einem, den hiesigen Verhältnissen entsprechenden, rationellen Schmelzverfahren zu treffen.

Dieser führte die sogenannte doppelte Anreicherung ein, die jedoch keine Vortheile gewährte, weshalb man sie verwarf

und das sogenannte Loch- oder Stichabzapfen und Concentrationsschmelzen versuchte. Doch auch diese Methoden waren nicht geeignet, ein vortheilhaftes Ausbringen herbeizuführen, aus welcher Ursache sich die k. k. Hofkammer abermals bewegen fühlte, einen Commissar hieher zu senden. Dieses war der geschickte Michael Häring — später Bergrath und Professor der Chemie an der Bergakademie zu Schemnitz, welcher Sachsen und den Harz bereist hatte und Gelegenheit nahm, so manche zweckmässige Verbesserung des Hüttenwesens in der östreichischen Monarchie einzuführen.

Häring sollte die sehr hohen Metallverluste zurückführen, die früher stattgefunden hatten, und ohngeachtet mehrerer Versuche noch jetzt stattfanden.

Im Jahr 1790 betrug der Verlust an güldischem Silber auf 100 Mark, welche man in die Beschickung nahm, 28 Mark 3 Loth 8 Qt. und der Bleiverlust auf die ausgebrachte Mark güldischen Silbers 119½ Pfd. Im folgenden Jahre 1791 fand bei der Roharbeit zu Laposbánya ein Verlust von 38 p. C. und bei der Anreichearbeit zu Olahlaposbánya von 31 p. C. an güldischem Silber statt, wobei der Bleiabgang auf die ausgebrachte Mark güldischen Silbers sich über 100 Pfd. belief.

1791 fand bei der Roh- und Anreichearbeit ein Verlust an güldischem Silber statt:

auf der Hütte zu

Laposbánya	von	30	Mark	13	Loth	8 Qt.
Olahlaposbánya	-	30	-	4	-	- -
Kapnik	-	34	-	8	-	2 -

auf verschmolzene 100 Mark.

Das Schmelzverfahren, welches Michael Häring im Jahre 1800 in Antrag brachte und versuchte, bestand darin, alle zeither zur Roh- und Anreichearbeit verwendeten Erze und Kiese gemeinschaftlich zu verschmelzen, und die fallenden Steine und Schlacken hierauf mit den reichen Silbererzen und Silberschliechen zu verschmelzen und das Blei wieder vorzuschlagen. Die bei dieser Arbeit entstehenden Leche und Schlacken sollten der Hauptarbeit wieder mit zugefügt werden.

Man sieht sehr bald, dass Häring beabsichtigte, ein dem sächsischen Prozess sehr ähnliches Schmelzverfahren einzuführen.

ieser Schmelzprocess wurde 18 Jahre von 1800—1818 en, doch wie nachfolgende Data zeigen, mit ungünstErfolge.

Jahre 1805 hatte man auf der Hütte zu Kapnik bei Armverbleiungsprocesse bei 100 Mark güldischen Silen Abgang von

1 Mark 4 Loth 2 Qt. — Denaire Silber
und 48 - 4 - 2 - 7 - Gold,

Zurechnung der in den zugeschlagenen Schlacken enthal- 0 Mark 11 Loth — Qt. 2 Den. güldischen Silbers. Rechn dieses dazu, so beträgt der Abgang an 52 Mark 4 Lth. 2 Denaire güldisch Silber und an Feingold

66 Mark 5 Loth — Qt. $1^3/_4$ Denaire.

om 4ten Quartal 1813 bis zum 2ten Quartal 1816 wurde dachter Hütte die Roh- und Anreicherarbeit mit einem von 14 p. C. güldischem Silber betrieben.

uf 100 Centner Erze und Schlieche zu verschmelzen 120 Säume (à Saum $12\frac{4768}{10,0000}$ Wien. Cubikfuss) Kohlen rlich.

Jahre 1816 betrugen die Schmelzkosten auf der Hütte nezely bei der Roh- und Anreicherarbeit auf 1 Centner d Schliech

1 Fl. 37 Kr. Conv. Münze, anno 1817
1 Fl. $44^1/_2$ Kr. und der Abgang an güldischem Silber 1816
$13^1/_2$ p. C. und 1817
$11^1/_4$ p. C.

ese sehr grossen Abgänge und Schmelzkosten verandie Aufhebung des gedachten Schmelzverfahrens.

äring versuchte nun die schon in ältern Zeiten hier in rung gewesene Arm- und Reichverbleiung mit 160 — C. Frischschlacken, welche bis 1820 bestand. Diese lieferte so ungünstige Resultate, dass ihre Einstellung icht wurde. Man hatte bedeutende Silber-, doch noch e Goldabgänge und consumirte ungemein viel Holz und

an suchte nun wieder den Niederungarischen Schmelz- hervor und wendete diesen anfänglich mit Hinung der Anreicharbeit an; später, als sich jedoch sehr hleche angesammelt hatten, deren Zugutemachung sehr ndig erschien, betrieb man auch noch die Anreicharbeit

und genau in Allem die niederungarische Methode. Anfangs fielen die Resultate günstiger aus, man hatte ein gutartiges Schmelzen, doch die Metallabgänge und der grosse Verbrauch an Kohlen sanken nicht herunter.

Vom 3ten Quartal 1816 bis und mit dem 2ten Quartal 1819 wurde bei gedachtem Schmelzbetriebe mit folgenden Abgängen geschmolzen:

auf der Hütte zu Fernezely mit $7\frac{3}{16}$ p. C. güldischem Silber und $80\frac{5}{8}$ p. C. Gold;

auf der Hütte zu Kapnik mit $3\frac{1}{3}$ p. C. güldischem Silber und $24\frac{1}{4}$ p. C. Gold;

auf der Hütte zu Laposbánya mit $23\frac{1}{3}$ p. C. güldischem Silber und $4\frac{3}{8}$ p. C. Gold;

auf der Hütte zu Olahlaposbánya mit $13\frac{1}{2}$ p. C. güldischem Silber und 17 p. C. Gold.

1822 betrug der Silberverlust bei sämmtlichen Hüttenwerken $6\frac{1}{20}$ p. C. und die Abgänge an Gold $16\frac{1}{2}$ p. C.

Die kurze Skizze zeigt, wie unglücklich die hiesigen Verhältnisse waren, welcher rastlose Wechsel verschiedenartiger Processe hier statt fand und wie höchst nachtheilig dieser auf die Oekonomie der Berg- und Hüttenwerke wirken musste, welche überdiess schon von der Last der ungeheuer grossen Schmelzverluste gebeugt wurden.

Eine gleiche Bewandtniss, wie mit dem Ausbringen der edlen Metalle, fand mit dem Kupfer statt. Dieses wird hier theilweise aus den Silbererzen nebenher gewonnen, theils aus seinen Erzen, die durchgängig kleine Mengen güldischen Silbers halten, geschmolzen.

Vielfache und verschiedene Methoden kamen in Anwendung, um dieses Metall aus seinen Erzen zu ziehen, zugleich aber auch Silber und Gold zu gewinnen. Bald verschmolz man diese Kupfererze in Verbindung mit den Silbererzen, bald für sich allein und erzeugte saiger- und unsaigerwürdig Schwarzkupfer. Diese wurden durch Saigerung, auch in verschiedenen Zeiten mehrere Jahre hindurch durch Amalgamation in Felsöbanya entsilbert, doch nie mit Vortheil und günstigen Resultaten.

Die Schwarzkupferamalgamation wurde in Felsöbanya vom Anfang August 1789 bis mit Schluss April 1792 betrieben. Durch diese Amalgamation von 2602 C. 95 Pfd. Schwarz-

wachs gegen die frühere Versendung derselben nach
rhütte zu Tajowa bei Neusohl in Niederungarn, ein
on

19,117 Fl. 35 Kr. C. M.

der Amalgamation mehrere Remedien noch zu Gute
waren.

er in den Jahren 1805—1809 wurde die Tajowaer
smethode auf der Hütte zu Felsöbanya eingeführt;
durch in dem letztgenannten Jahre ein Verlust von
44¾ Kr. herbeigeführt.

ahre 1807 ernannte die k. k. Hofkammer eine Com-
r Untersuchung dieser unglücklichen Verhältnisse und
ittlung eines bequemen vortheilbringenden Verfahrens
berung der Schwarzkupfer.

wurden drei verschiedenartige Versuche im Grossen

e Schwarzkupfer nach der zu Tajowa üblichen Saige-
g,

h die in Brixxlegg in Tyrol gangbare Verbleiung

dem Vorschlage eines gewissen Piss durch Nieder-
agung zu entsilbern.

unternahm jeden dieser Versuche mit 427 Centnr.
upfer; es ergab sich jedoch ein Verlust gegen die
g nach Tajowa

) durch die Saigerung von 3767 Fl. 53¼ Kr.
) bei der Verbleiung von 3278 - 34 -
) bei der Piss'schen Nie-
schlagung von 253 - 17 -

h nicht die Kosten, welche die Commission veran-
geschlagen worden sind.

ten und 4ten Quartale 1809 wurde bei der nach dem
on Piss betriebenen Kupferentsilberung bei der Ge-
von

4 Mark 13 Loth 1 Qt. Blicksilber
6 Ctr. 41 Pfd. Bleiabgang erhalten und es kamen die
f 1 Mark Silber 44 Fl. 36 Kr. Nach diesen miss-
Versuchen sah man sich wiederum in die unange-
thwendigkeit versetzt, die Schwarzkupfer zur Ent-

silberung nach Tajowa zu transportiren. Als jedoch im Jahre 1817 das Oberstkammergrafenamt zu Schemnitz sich ausser Stand gesetzt sah, für das ausgebrachte Silber eine Vergütung zu leisten und gedachte Schwarzkupfer anzunehmen sich weigerte, so wurde von Seiten der k. k. Hofkammer in Wien beschlossen, diese Sachwarzkupfer nach Brixlegg in Tyrol zur Entsilberung zu schaffen, da in Nagybánya die vortheilhafte Zugutemachung in Zweifel gezogen wurde. Man wollte also hier die erzeugten Schwarzkupfer über 100 Meilen weit zur Entsilberung transportiren. Doch glücklicher Weise kam es nicht so weit, denn es wurde zur Entsilberung der sich auf mehrere 1000 Ctr. belaufenden Schwarzkupfervorräthe, die 7 löthig waren, ein eigner Entsilberungsprocess im Jahre 1820 eingeleitet.

Derselbe zerfiel in 2 Hauptarbeiten:

1) die Kupferauflösung und
2) das Einmalniederschlagen der Leche.

Zu der ersten Arbeit wurden die 7 — 8löthigen im Vorrath befindlichen Schwarzkupfer mit Schwarzkupfer aus dem ersten Niederschlage und nach Bedarf mehr oder weniger geröstete Kupferleche genommen. Im Durchschnitt hielt die Beschickung 7 — 8 Loth. Als Entsilberungsmittel wendete man verröstete Bleierze und Glätte an, und zwar wegen des geringen Silbergehaltes der Beschickung in einem sehr hohen Verhältnisse. Die Beschickung wurde über Halbhohöfen verschmolzen, und man erhielt Werke mit 5 Loth Silbergehalt, welche an die Silberhütten als Vorschlagebleie abgeliefert wurden, ferner Stein mit einem Gehalt von 2 Loth Silber, 35 bis 40 Pfd. Kupfer und 8 — 10 Pfd. Blei. Diese Leche wurden nach gehörigem Verrösten für sich allein verschmolzen, und durch Blei, welches man in Portionen zu 1 — 1¼ Centner bei dem Aufsetzen in den Sumpf vor jedem Abstechen des Leches brachte, entsilbert. — Auf jedes Loth Silber kamen 10 — 12 Pfd. Blei.

Durch diese Arbeit erhielt man 5 — 6löthige Werke, und Leche, welche jedoch nur bis auf 1¼ — 1½ Loth im Silbergehalt heruntergeführt wurden und 45 — 50 Pfd. Kupfer und 6 — 8 Pfd. Blei hielten. Wegen dieses Bleigehaltes wurden diese Leche später, nachdem sie mit 2 Feuern zugebrannt worden waren, überschmolzen, wobei man ein bleiisches Schwarz-

nd, 60 — 65 pfdge. Kupferleche und zugleich eine ge-
nge Werkblei erhielt.

Kupferleche wurden weiter auf Kupfer bearbeitet; das
rgestellte Gaarkupfer hielt 2 Loth Silber. Das Schwarz-
- oder Niederschlagskupfer — wurde bei der Kupfer-
eder zugeschlagen.

hdem diese Manipulation 2 Jahre lang betrieben wor-
machte man einen Abschluss, woraus sich jedoch er-
die Kosten pro Mark ausgebrachten Silbers, den Werth
um 4 Fl. 30 Kr. überstiegen. Man setzte dessen
tet diese Kupferentsilberung bis zum Schluss 1824 fort,
it grösserer Sorgfalt und Genauigkeit.

Verlauf dieser Zeit waren sämmtliche angehäufte
von silberhaltigem Schwarzkupfer entsilbert und in
en 3 Jahren ein Ueberschuss von 87,000 Fl. C. M.
worden.

Jahre 1825 würde diese Art der Entsilberung durch
Schmelzprocess entbehrlich, und die Kupferhütte zu
a dieser Arbeit überhoben.

tehende kurze historische Skizze zeigt die unglückli-
hältnisse des Nagybanyer Hüttenwesens bis zum Jahre

fache Versuche waren in den verflossenen Zeit-
ngestellt worden, um dasselbe, man möchte sagen,
lerben zu retten! — doch vergeblich. Die ungemein
Metallverluste, namentlich die des Goldes bei der
ung der Silbererze, Schlieche und Kiese, die grossen
welche die Entsilberung der erzeugten Schwarzkupfer
te, — diese ungünstigen Verhältnisse drückten das
üttenwesen hart — wirkten nachtheilig auf den Berg-
würden ein noch tieferes Sinken desselben zur Folge
ben, wenn keine Hülfe erschienen wäre. Doch sie

die Spitze des hiesigen Berg- und Hüttenwesens wurde
gestellt, den Umsicht, Besonnenheit und Energie eben
gründliche metallurgische Kenntnisse auszeichnen. Nur
e so glückliche Vereinigung solcher Eigenschaften
tnisse, wie sie sich in der Person des Oberinspectors

von Svaiczér fanden, konnte das hiesige Berg- und Hüttenwesen Hülfe erhalten.

Nur erst mehrere Jahre wirkt hier dieser Mann und schon hat er mit kräftiger Hand nicht nur das hiesige Hüttenwesen dem Verderben entrissen, sondern auch so emporgehoben und gleichsam veredelt, dass es sich mit den besten deutschen Hüttenbetrieben messen kann, ja einem grossen Theile deutscher Werke zum Vorbild dienen möchte.

Mit erstaunlichen Schwierigkeiten und Hindernissen hatte Svaiczér bei Entwerfung eines Schmelzsystems für den hiesigen District zu kämpfen. Alte Verfassungen und Verträge das hiesige Einlösungs- oder Erzeinkaufs-System und di Beschaffenheit der Erzlagerstätten mussten berücksichtigt werden. Eine Schmelzmethode musste entworfen werden, die zu Einkauf kommenden Erze und Schlieche, deren Verarbeitung um deshalb schwierig ist, weil sie zum grössten Theil silberarm dagegen goldreich sind und meist nur Quarz und Schwerspat als Gangarten führen, mit den möglichst geringsten Kosten un Metallverlusten aufzuarbeiten.

Von höchster Wichtigkeit war die Entwerfung des Einlösungs- oder Erzeinkaufs-Systems, denn dieses hat stets de höchsten Einfluss auf den Grubenbetrieb. Die Grubeneigenthümer richten ihre Erzeugnisse nach den Einlösungssysteme und von diesen wird grösstentheils die Menge, der Gehalt un die Art der Aufbereitung der zugute zu machenden Geschick abhängig sein. Die Schmelzmethode muss sich jedoch ga nach der Menge, dem Gehalt, überhaupt der Art und Beschaffenheit der Erze richten; und ein Process kann für ein We in dem Maasse vortrefflich sein, als er für ein anderes nachtheilig ist.

Svaiczér entwarf ein Erzeinkauf- und Schmelzsyste wie es für die hiesigen Verhältnisse und Erze passend wa Er legte es am 14ten August 1823 der k. k. Hofkammer Wien vor, welche resolvirte, das gedachte in Antrag gebrach Verfahren versuchsweise auszuführen.

Bei meiner Anwesenheit in Nagybánya war die neue v Svaiczér entworfene Schmelzmethode in dem hiesigen Distri seit 4 Jahren in Ausführung. Sie hatte bedeutende Vorthei herbeigeführt, und das hiesige Berg- und Hüttenwesen erfreu

es grössern Emporkommens, daher man auch die Hoff-
egte, dass die definitive Einführung dieses Schmelzsys-
n den obersten Staatsbehörden bald verordnet werden

n nun vorläufig eine Vergleichung zwischen den früheren
abgängen und den jetzt seit Einführung der Svaiczér'-
chmelzmethode stattfindenden zu liefern, bemerke ich,
ch einem Hüttenabschnitt auf der Hütte zu Fernezely
Zeitraum vom Jahre 1810 bis zweites Quartal 1826
gearbeitet wurde: mit 61⅔ Pfd. Bleiverbrand auf
Silber und $7\frac{1}{14}$ p. C. Abgang an güldischem Silber,
it einem Kohlenverbrand von $138\frac{66}{100}$ Saum bei 100
z und Schliech und einer Hütteneinbuse von

342,584 Fl. 29 Krzr.

Jahre 1825 wurde dagegen bei sämmtlichen Hütten-
geschmolzen mit einem Abgang von

3 $\frac{8}{10}$ p. C. güldischem Silber,
10 $\frac{17}{160}$ p. C. Gold,
2 $\frac{80}{100}$ p. C. Silber und
21 — 23 Pfd. Bleiverbrand auf 1 Mark güldischen Silbers.

se kurze Vergleichung der früher stattgehabten Metall-
mit den bei der neuen Schmelzmethode stattfindenden,
elche ungemein grosse Vortheile letztere gewährt. —
d gross sind die in früheren Zeiten erlittenen Verluste
r, vorzüglich aber an Gold.

Ursachen, welche sie herbeiführten, dürften vielleicht
stehen:

ss die Beschickungen zur Roh- und Anreicharbeit stets
Gold, dagegen reich an Silber waren. Da man nun
Erfahrung gemacht haben soll, dass die Goldabgänge
rigens gleichen Umständen stets in geradem Verhältniss
gehaltes und im umgekehrten des Silbergehaltes stehen:
hieraus, dass die Verluste an Gold bei weitem grösser,
n Silber sein mussten.

ss in jenen Zeiten durchaus keine Rücksicht auf eine
hlackenbildung genommen wurde, und diese gewöhnlich
ger ausfielen. Da nun in den Nagybanyer Geschicken
d grösstentheils in unendlich fein zertheiltem Zustande
Quarz und Hornstein eingesprengt befindet, die Gebirgs-

gesteine aber nicht vollständig bei dem Schmelzprocess auf-
löst wurden, so konnte sich das Gold daraus nicht niedersch-
gen. Denn obschon das specifische Gewicht dieses Meta
sehr gross ist, so ist jedoch sein absolutes in den Erzen hö
gering, denn oft kann man hier auch mit bewaffnetem A
das Vorhandensein dieses Metalles im Quarz und Hornstein k
wahrnehmen.

3) Dass man, um die Silberabgänge bei der Roh- und
reicharbeit zu decken, 100 — 200 p. C. 1 — 1⅛ quentl.
bleiungs- und Frischschlacken zuschlug; da jedoch die re
Silbererze, welche man zu diesen Arbeiten nahm, nur se
nig Gold enthielten, so waren die davon fallenden Sch
zwar reich an Silber, dagegen sehr arm an Gold. Es ge
also auch hier, was geschieht, wenn arme Schlacken zu re
Beschickungen zugeschlagen werden, — anstatt dieselbe
reichern, zieht man ihren Gehalt herunter und reich
Schlacken an. Die der Roh- und Anreicharbeit zuges
nen silberreichen, aber goldarmen Schlacken werden zwa
silbert, aber ihr Goldgehalt erhöht.

4) Dass man in dem Irrthum stand, dass die Golda
den Silberverlusten aequal seien.

5) Dass das Probiren der Hüttenproducte sehr wenig b
sichtigt wurde.

6) Dass man den Haushalt bei den Hütten nicht mit d
thigen Genauigkeit und Sorgfalt betrieb und die Hütte
mentlich die Gebläse, welche hier wegen der Strengfl
der Geschicke ein Gegenstand von höchster Wichtigke
in schlechtem Zustande waren.

7) Dass sehr wenig Beschickung in einer gewiss
verschmolzen wurde, wodurch der Kohlenaufwand sehr

Das Nachfolgende enthält eine Beschreibung der
Svaiczér'schen Schmelzmethode, wie sie jetzt auf
lichen Hütten des Nagybanyer Districtes in Ausführung i
dem Vernehmen nach auch jetzt in Niederungarn versuc
betrieben werden soll. Herr Hofkammerrath von Sv
hat die Grundsätze und das Wichtigste derselben als I
tion seinen Betriebsofficianten hinaufgegeben und aus die

die Data zu nachfolgender Beschreibung entlehnt, die mir von Herrn von Svaiczér mit grosser Zuvorkommenheit mitgetheilt wurden.

Eintheilung, Anlieferung, Bezahlung und Probiren der Geschicke.

Sämmtliche zu verarbeitende Geschicke theilt man hier, wie in Niederungarn, in 2 Classen: in *Erze* und *Schlieche.*

Erze sind trocken gepochte, gesetzte oder geschiedene Geschicke, von gröberem Korn mit sichtbarem Metallgehalt. Unter *Schlieche* versteht man gepochte und verwaschene Geschicke.

Die Schlieche zerfallen in *Silber-* und *Kiesschlieche.*

In Bezug auf den Gehalt der Geschicke und die Bezahlung derselben Folgendes:

Die Erze haben stets einen höheren Metallgehalt, als die Schlieche. — *Silbererze* und *Silberschlieche* sind diejenigen Geschicke, welche nicht unter 2 Loth güldisches Silber enthalten.

Kiesschlieche sind dagegen Erze, welche wenigstens 48 Pfd. Rohstein und 1 Quent. und darunter bis $1^3/_4$ Loth güldisches Silber enthalten. Steigt der Gehalt an güldischem Silber bis zu 2 Loth, so sind die Kiesschlieche nicht mehr Kiesschlieche, sondern werden Silberchlieche. Halten die Kiesschliche unter 48 Pfd. Rohstein, so sind sie als Kiesschlieche uneinlösungswürdig und werden *Zuschlagskiese.*

Was die Metallbezahlung betrifft, so ist diese bei Gefällen von königlichen und Gewerkengruben gleich. Die Gruben erhalten nach Abzug von 5 p. C. Feuerabgang pro Mark Silber 23 Fl. C. M., pro Mark Gold 365 Fl. C. M.

Hiervon wird ihnen noch der Zehnten und Schlägeschatz abgezogen.

Für die Erzbezahlung ist ein Tarif entworfen; je reicher die Erze und Schlieche sind, desto höher ist verhältnissmässig ihr Preis. Man bekommt bei der Einlösung oder der Erzeinkaufsanstalt hier mehrstens sehr kleine, oft nur mehrere Pfunde betragende Posten.

Bei der Anlieferung auf der Hütte wird nach dem Ver-

wiegen nach dem Centner zu 100 Wiener Pfund *), wer die Nässprobe angestellt und der Gewerkenzettel ausgefertigt worin das nasse und trockene Gewicht bemerkt ist. Dann werden von den einzelnen Posten Proben genommen, welche dreifach von verschiedenen Probirern angestellt werden. Es kommen z. B. auf der Hütte von Fernezely Erze zur Einlösung. Diese werden nicht nur von den dortigen Probirern, sondern noch von den Probirern zu Kapnik und Felsöbanya probirt. Bei dem Probenehmen wird noch eine vierte Probe an die königliche Buchhaltung nach Nagybánya geschickt, die durch den Kammerprobirer, welcher ähnliche Functionen, als in Sachsen der Oberschiedsguardein hat, bei Differenzen die Schiedsprobe anstellen lässt.

Die Probirer schicken ihre gefundenen Gehalte der königlichen Buchhaltung. Diese vergleicht sie, trägt sie in den Proben-Vergleichgehaltzettel und stellt diesen sodann dem betreffenden Probirer zur Ausrechnung der Materialanschläge zu, welche wiederum zur Revision der königlichen Buchhaltung remittirt und nun den Hüttenofficianten zur Richtschnur hinausgegeben werden.

Die Proben, welche hier vorkommen, bestehen:

1) in Silber- und Goldproben der Erze und Schlieche,
2) in Rohlechproben der Kiesschlieche,
3) in Silber-, Kupfer- und Bleiproben der Produkte.

Das Probiren der Erze und Producte wird hier ganz wie in Niederungarn ausgeführt.

Bei der Silberprobe beschickt man ½ Centner Erze oder Schlieche mit 8 Schweren granulirten Villacher Bleies, welches als ganz unhaltig angenommen wird; das Erz kommt zu unterst in den Scherben, das Blei, ohne es zu mengen, darauf. Die angesottenen und verschlackten Proben werden in Ingüsse ausgegossen und hierauf in Kapellen, welche blos aus reiner Knochenasche geschlagen sind, abgetrieben. Es hat mir geschienen, als treibe man hier heisser, als in Freiberg. D

*) 1 Wiener Centner oder 100 Wiener Pfunde, = 119,805 Leipziger Pfunde. 1 Wiener Mark = ½ Wiener Pfund = 65536 Richtpfennigtheile; sie wiegt nach Chelius und Vega 5841,2 holländische As oder 280,644 französische Grammes. 5 Wiener Mark betragen 6 Cöllnische Mark.

rner werden bis auf 1 Quent. ausgewogen und genau
züge, wie die Waage es zeigt, angegeben. Die Pro-
Kiesschlieche wiegt man dagegen bis auf Denaire aus,
e sehr oft reicher an Gold, als an Silber sind.
ch die Goldproben werden wie in Niederungarn ange-
l zwar von allen zum Einkauf kommenden Erzen und
en. Man erzeugt, je nachdem der Goldgehalt der Ge-
grösser oder geringer ist, $\frac{1}{8}$ — 1 Mark güldisches
urch Ansieden und Abtreiben, welches sodann mittelst
säure auf dem nassen Wege zerlegt wird. Das Ansie-
chieht bei ärmeren Erzen, wo man grössere Mengen
gen hat, in Tutten, bei reicheren auf Scherben. Vor
sieden in Tutten müssen die Geschicke abgeröstet wer-
ır Verschlackung wendet man einen Fluss von Blei-
olophonium, Pottasche und Kohle an, — und bedeckt
esetzte Probe noch mit einer kleinen Menge Kochsalz.
geschlackten Werke werden auf mehreren kleinen Ka-
ıs Knochenasche, wie gewöhnlich, abgetrieben, die er-
Körner in Blei gewickelt und zu einem König zusam-
hmolzen, welchen man hierauf abtreibt. Das erhaltene
e Silber wird mittelst Salpetersäure geschieden, das
ch dem Auswaschen in kleinen Tiegeln ausgeglüht und
Denaire ausgewogen.

Rohsteinprobe ist sehr einfach. Man beschickt einen
er auf Rohstein zu probirenden Kiesschlieche mit 3 Thei-
s Flusses, welcher aus $\frac{2}{3}$ Glas und $\frac{1}{3}$ Borax zusam-
tzt ist, und bedeckt die Probe mit etwas Kochsalz.

---

männische Classification der zu verarbeitenden Erze.

t Einführung der neuen Schmelzmethode findet folgende
ung der Erze und Schlieche statt.

e Kiese zerfallen nach Maassgabe ihres Gehaltes an gül-
Silber in *zwei*, die Silbererze in *sechs*, die Blei- und
rze in *zwei* Classen. Diese Classen enthalten spe-
e Geschicke:

asse, Kiesstufen und Kiesschlieche, die pro Mark g-
Silbers unter 20 Denaire Gold enthalten.

II. Classe, Kiesstufen und Kiesschlieche, welche in der Mark gül-dischen Silbers mehr als 20 Denaire Gold enthalten.
III. Classe, Silbererze bis und mit 4 Loth Silber und 8 Denaire Gold-gehalt.
IV. Classe, Silbererze, deren Goldgehalt 8 Denaire übersteigt.
V. Classe, Silbererze von 4 bis incl. 12 Loth Silber im Centner.
VI. Classe, Silbererze von 12 Loth bis zum höchsten Silbergehal Bei dieser, so wie bei der vorigen Classe, findet rück-sichtlich des Goldgehaltes keine Unterabtheilung sta weil diese Erze niemals einen hohen Goldgehalt besitze
VII. Classe, Silberschlieche bis incl. 3 Loth Silber und 18 Denair Gold.
VIII. Classe, Silberschlieche, in denen der Gehalt an Gold 18 Denai übersteigt.
IX. Classe, Silberschlieche von 3 Loth bis zum höchsten Gehalt. Ei weitere Unterabtheilung der Silberschlieche findet desha nicht statt, weil sie selten über 10 Loth in Silber kom-men und ihr Gehalt an Gold nur unbedeutend ist.
X. Classe, Schlammschlieche. Auch hier findet keine weitere Unter-abtheilung statt, weil diese Geschicke nur höchst sel mehr als 3 — 4 Loth güldisches Silber halten und dies gewöhnlich nur pro Mark 10 Denaire in Gold ist.
XI. Classe, Kupfererze, welche im Centner des aus ihnen producir-ten Gaarkupfers bis 4 Loth Silber enthalten.
XII. Classe, Kupfererze, welche im Centner Gaarkupfer mehr als Loth Silber enthalten.
XIII. Classe, Bleierze.
XIV. Classe, Bleischlieche.

Ausser diesen Geschicken löst man noch folgen Producte ein:

XV. Classe, Probirgadensbleigefälle.

Von diesen werden jedoch die Capellen abgesond da sie wegen ihres höchst unbedeutenden Silberg haltes nur zu Verkaufsblei verschmolzen werd können.

XVI. Classe, Probirgadensilbergefälle bis incl. 3¾ Loth in güldisch Silber.
XVII. Classe, Probirgadensilbergefälle von 4 Loth bis zum höchsten Ge-halte. Diese beiden Classen zeigen selten einen Geh von 5 Denaire Gold.
XVIII. Classe, Münzamtskrätze von höchstens 3¾ Loth in güldisch Silber.
XIX. Classe, Münzamtskrätze von 4 — 12 Loth güldischem Silber.
XX. Classe, Münzamtskrätze von 12 Loth bis zum höchstem Gehalt. A Gold ist diese Krätze gewöhnlich sehr arm.

Diese letzteren drei Classen von Münzamtskrätze falle

wie ich vermuthe, weg, da das Münzamt zu Nagabánya 1827 eingegangen und nach Wien verlegt worden ist.

Bei dieser Erzeintheilung ist zu bemerken, dass, da in ik bald sehr goldreiche, bald sehr goldarme Geschicke zur sung kommen, derjenige Goldgehalt zuweilen erhöht weranss, welcher als Grenzpunct der goldreichern oder goldn Geschicke angenommen worden ist.

In Bezug auf die Kupfererze der eilften Classe, deren gehalt den Gewerken nicht vergütet wird, ist zu bemerken, dieser Silbergehalt auch den Hütten nicht zugerechnet n darf, da diese Kupfererze kein Gegenstand des Silberlzprocesses sind, sondern für sich zu Gaarkupfer verar- werden. Die Kosten der Entsilberung würden nämlich Werth des ausgebrachten Metalles übersteigen.

Die Kupfererze der zwölften Classe sind dagegen Gegen- des Silberschmelzprocesses; ihr Silbergehalt wird den rken vergütet, und sie werden in Gemeinschaft mit den erzen verarbeitet.

Zuschläge.

Die Gebirgsgesteine, in denen die hiesigen Erze brechen, wie schon oben erwähnt wurde, zum grossen Theil nur und Schwerspath. Die Einfachheit dieser erdartigen ien, ihre Strengflüssigkeit, so wie ihr geringes gegenseiVerwandtschaftsvermögen vermehren bedeutend die Schwieten der Zugutemachung der hiesigen Geschicke. Man ist genöthigt, auf wohlfeile Zuschläge, durch welche eine e Schlackenbildung befördert wird, Bedacht zu nehmen ines solchen Zuschlags bedient man sich hier des Kalk, doch ist dieser Zuschlag noch nicht hinreichend, [illegible] manchen Fällen auch an Kieselerde mangelt. Um [illegible] kostspielige Herbeischaffung des Quarzes zu [illegible] et man statt seiner sehr quarzige Silbererze [illegible] lgehalt so gering ist, dass seinen Werth die A[illegible] n bei weitem übersteigen würden, welche Erze [illegible] ungswürdig sind.

Diese quarzigen Erze werden um den[illegible]

nommen, welchen die Herbeischaffung des Quarzes verursachen würde, und so werden sie auch in der Hüttenrechnung berechnet. Ihre Erlangung ist immer vortheilhafter, als die Anwendung des ganz unhaltigen Quarzes, denn wenn auch schon kein Metall aus ihnen ausgebracht werden kann, so vermag der, wenn auch noch so geringe Gehalt, doch einen Theil der Metallabgänge zu decken, welche durch die Zuschläge herbeigeführt werden.

Ein sehr wichtiger Zuschlag sind diejenigen Kiesschlieche, welche nicht nur einen höchst geringen Silber-, namentlich Goldgehalt haben, sondern auch wegen ihres geringen Rohsteingehaltes nicht als Kiese einkaufswürdig sind.

Da die hiesige Schmelzmethode wesentlich mit durch den Umstand charakterisirt wird, dass die Schlacken von reichen Arbeiten durchaus nicht, wie es auf einem grossen Theil deutscher Hüttenwerke geschieht, ärmeren Arbeiten zugesetzt werden, um erstlich ihren Metallgehalt durch diese zweite Verschmelzung herabzuziehen, zweitens um als leichtflüssiger, die Schmelzung befördernder Zuschlag zu dienen — sondern für sich allein verschmolzen werden, so geben jene unhaltigen Kiesschlieche ein vortreffliches Mittel beim Schlackenschmelzen zur Auf- und Ansammlung der in den Schlacken enthaltenen Metalltheile ab. Sie werden in der Regel stets von den Aerarial-Gruben und Schlämmwerken zu billigen Preisen erkauft und nur dann von gewerkschaftlichen Gruben bezogen, wenn erstgedachte keine dergleichen besitzen. Granulirtes Eisen wird bei dem Verschmelzen der Bleierze als Niederschlagungsmittel angewendet. Man bezieht es von der königlichen Eisenhütte zu Szimbul und bezahlt den Centner mit 2 Fl. 57 Krzr.

Neue von Herrn v. Svaiczér eingeführte Schmelzmethode für den Nagybanyer District.

Der von Herrn v. Svaiczér eingeführte Process zur Verschmelzung der in dem ganzen Nagybanyer Districte gewonnenen Erze, welche zum grössten Theile aus Kiesschliechen von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Loth güldischem Silber mit einem Goldgehalt von 30 Denaire in der Mark Silber, und einigen Dürrerzen und Bleierzen bestehen, — begreift in sich:

I. Die Zugutemachung aller güldischen Silber- und Bleigeschicke.

II. Die Entsilberung des Kupfers.

Der erste Zweck wird erreicht:

1) durch die Verröstung sämmtlicher Erze, als Vorarbeit, zu den folgenden Hauptarbeiten;

2) durch die Armverbleiung;

4) durch das Armverbleiungslechschmelzen.

Durch diese Arbeiten werden die ärmsten Kiese, Silbererze und Silberschlieche zugute gemacht, das güldische Silber in die Verbindung mit Blei gebracht, und das Kupfer in wenige Leche concentrirt.

4) Durch die Reichverbleiung und

5) durch das Reichverbleiungslechschmelzen.

Durch diese Manipulationen werden sämmtlich reichere Silbererze, Silberschlieche und alle Bleierze, die einzig und allein zu denselben genommen werden, zugute gemacht.

Es wird durch beide Arbeiten das Blei aus seinen Erzen zu Metall reducirt und durch Verbindung mit güldischem Silber zu treibewürdigen Werken umgeändert, zugleich das Kupfer in wenige für die Kupferentsilberung geeignete Leche concentrirt.

6) Durch mehrere Nacharbeiten.

Hierzu gehören:

α) das Vertreiben der von obigen Arbeiten erhaltenen Werke;

β) das Glättreduciren und

γ) das Schlackenschmelzen.

II. Entsilberung des Kupfers.

Diese geschieht:

1) durch die Kupferauflösung und

2) durch das Kupferauflösungslechschmelzen.

Zur Kupferentsilberung kommen die in Borsa erzeugten silberhaltigen Schwarzkupfer, ferner die von der Verschmelzung der Kies-, Silber- und Bleigefälle abfallenden güldisch Silber haltenden Kupferleche.

Röstung der Erze.

Sämmtliche Bleierze und Bleischlieche, Silbererze und Silberschlieche werden in Cramer'schen Reverberirröstöfen verröstet. Die Bleierze, welche zuweilen ein Korn von Haselnussgrösse haben, werden in dieser Gestalt, ohne ihr Korn feiner zu machen, mit den Silberschliechen gemeinschaftlich diesem Process unterworfen, einerseits um dem Zusammenbacken der Schlieche, wenn sie für sich allein geröstet würden, zu begegnen, anderseits um eine vorläufige Mengung der Silber- und Bleischlieche zu bewirken.

Die feinen Silberschlieche werden hierdurch an die schwereren Bleischlieche gebunden, und bei dem späteren Aufgeben auf die Gichten weniger durch den Gebläsestrom fortgeführt, und ihr Durchfallen durch den Schacht verhindert.

Die hiesigen Reverberiröfen haben ganz die Einrichtung, wie in Niederungarn und einen Trockenheerd. Unvollkommen ist die Einrichtung, dass, anstatt in Freiberg vor der Eintragsöffnung des Heerdes eine Walze liegt, die sich um ihre Horizontal-Axe bewegt, auf welcher die Röstkrähle liegen, wodurch die Arbeiten im Ofen sehr erleichtert werden, — hier nur ein Drath vor dem Ofen hängt, auf den die Röstkrähle bei der Arbeit gelegt werden.

Die Röstposten macht man 4 Centner stark — und so viel Stunden werden auch die Schlieche umgekrählt.

Vor den Reverberiröfen arbeiten 2 Mann, ein Meister und 1 Gehülfe, welche 12stündige Schichten verfahren. Der Meister bekommt 21 Krzr. C. M., der Gehülfe 18 Krzr. C. M.

Zur Verröstung von 100 Centner Geschicke sind 4 Klaftern 6 schuhiges weiches Röstholz oder 8 Klaftern 3 schuhiges Brandholz erforderlich. Die sämtlichen Kosten bei der Verröstung in den Reverberiröfen: als Holz, Löhne etc. betragen pro Centner 10 — 12 Kreuzer.

Auch sämmtliche Kiesschlieche werden verröstet. Früher geschah dies in Röstfeldern, die mit Mauern umgeben waren. Da man aber die Erfahrung machte, dass durch diese Umgebung der nöthige Luftzutritt abgehalten und überhaupt eine vollkommene Röstung nicht erzielt wurde, so trug man die Einfassungsmauern sämmtlich ab, und führte folgende sehr zweckmässige Methode zur Verröstung der Kiese ein.

Diese Verröstung geschieht in grossen Haufen, zu denen 4 bis 8000 Centner Kiese genommen werden. Diese Haufen werden in einer Röststätte unter Bedachung in abgestumpfter 4seitiger Pyramidenform aufgeführt, ähnlich wie zu Goslar am Unterharz, wo jedoch die Erze zum grössten Theil als Stuffwerk angewendet werden.

Auf ein Bette von Scheitholz von circa 40 Fuss Länge, 30 Fuss Breite und 1 Fuss Höhe bringt man eine Lage Kohlenklein, wodurch das Durchfallen der Schlieche verhindert und die Hitze vermehrt wird. Auf dieses Kohlenklein folgt eine gleichförmige Schicht Kiesschlieche, darauf eine Lage Scheitholz, jedoch nicht in paralleler, sondern rechtwinklicher Richtung mit der ersten. Auf diese Holzschicht kommt wiederum eine mehrere Zoll hohe Lage Kohlenklein, darauf eine Schicht Kiese und so fort, bis der Haufen eine Höhe von 6 — 7 Fuss erreicht hat. Die Herbeiführung des richtigen Luftzuges geschieht durch hohe zweckmässig angelegte Kanäle. Durch die Mitte des Haufens wird, wie bei den Kohlenmeilern, ein verticaler Schacht von 1 Fuss Weite geführt, welchen man mit Scheitholz aussetzt. Zugleich werden bei dem ersten Schliechbette gewöhnlich 15 Holzscheite an verschiedenen Stellen des Rostes senkrecht gestellt und um diese dann das Erz aufgeschüttet.

Es entstehen demnach, wenn das Holz aus jenem mittleren Hauptkanal und den anderen Nebenkanälen verbrannt ist, sehr viele verticale Kanäle in dem Roste, welche den Luftzug ungemein befördern. Der Haufen wird durch den mittlern Hauptkanal angezündet. In 2 Tagen brennen gewöhnlich die kleinern Kanäle aus; es haben sich röhrenförmige Oeffnungen gebildet, welche nicht so leicht zusammenfallen, indem hier die Schlieche durch die grössere Temperatur zusammengebacken und gleichsam gefrittet sind. Ein solcher Haufen brennt gewöhnlich 6 — 8 Wochen. Zur vollständigen Verröstung von 100 Centnern Kiesschlieche sind 1 Cubik-Klafter 6schuhiges Birkenholz und 8 — 10 Säume mittlere Holzkohlen à Saum $12,\frac{4768}{10,000}$ Wiener Cubikfuss erforderlich. Das Arbeitslohn bei der vorstehenden Verröstung beträgt in Summe pro Ctnr. Erz ¾ Kr. C. M. Es ist so berechnet, dass die Arbeiter täglich 10 — 12 Kr. in einer 12stündigen Schicht verdienen können, da bei dieser Arbeit auch Weiber beschäftigt sind.

Bei dem Ausstechen der Röste wird die Decke zuerst weggenommen, und da sie gewöhnlich viel sublimirten Schwefel, Zinkoxyd und schwefelsaure Salze enthält, entweder als Zuschlag beim Schlackenschmelzen angewendet, oder nach längerem Liegen an der freien Luft und durch Regen bewirkter Auslaugung nochmals verröstet. Der Hauptzweck bei der Verröstung der Schlieche besteht darin, die grossen Massen möglichst zu concentriren; man erreicht ihn hier sehr vollkommen, indem man gewöhnlich bei der Verschmelzung der gerösteten Schlieche nur 10 p. Ct. Leche oder Stein von 100 rohen Schliechen erhalten werden. Die Schlieche stärker zu verrösten, hat man nicht räthlich befunden, denn schon bei 9—10 p. Ct. Steinabfall hat man in Kapnik ein strenges Schmelzen, daher man daselbst auch lieber auf einen 12procentigen Steinabfall arbeitet. Diejenigen Silberschlieche und kiesigen Silbererze, welche mit den Kiesschliechen in Gemeinschaft verschmolzen werden sollen, werden mit diesen, nach zuvoriger Vermengung, aus dem oben angegebenen Grunde, gemeinschaftlich geröstet; diejenigen dagegen, welche ihres höheren Silbergehaltes wegen nicht mit den Bleierzen geröstet werden, verröstet man für sich in Haufen unter Bedachung.

Man richtet die Röste ähnlich den Kiesrösten her, doch nicht von derselben Grösse und nur zu 5—700 Ctn. Ein solcher Rost brennt gemeiniglich 4 Wochen. Der hierbei stattfindende Brennmaterialaufwand ist grösser, als bei dem Verrösten der Kiesschlieche, da die Silberschlieche schwefelärmer sind. Zur Verröstung von 100 Ctn. derselben sind 1½ Klafter 6schuhiges birkenes Scheitholz und 12 Säume Kohlen erforderlich.

Armverbleiung.

Die Armverbleiung beschäftigt sich mit der Zugutemachung der ärmeren Silbererze und Silberschlieche, Stufen, Kies und Kiesschliche, und hat zum Zweck ⅔ des Goldes oder wenigstens die Hälfte, und ½ oder doch ⅓ des Silbers unmittelbar in die Verbindung mit Blei zu bringen und den Rest der gedachten Metalle, so wie das in den Geschicken enthaltene Kupfer in wenige Leche oder Steine zu concentriren; sie vertritt demnach die früher hier in Umgang gewesene Roh- oder

Anreicherarbeit, da sie die Geschicke, welche früher Gegenstand dieser Arbeiten waren, verarbeitet.

Da durch die Armverbleiung silber- und goldhaltige Werke erhalten werden, vertritt diese Arbeit auch theilweise die Frischarbeit. Durch sie werden die Erze der 1sten bis 8ten, ferner der 10ten, 12ten, 16ten und 18ten Classe zugute gemacht.

Die Beschickungsverhältnisse richten sich nach der Einlösung, da durch die Armverbleiung sämmtliche in gedachte Classen gehörende Erze und Schlieche aufgearbeitet werden müssen.

Man hat jedoch nothwendigerweise auf die Erzlieferung des ganzen Jahres Rücksicht zu nehmen, damit man im Stande sei, das zweckmässigste Verhältniss zwischen Erzen und Schliechen anwenden und eine solche Gattirung herstellen zu können, dass so viel als möglich eine gegenseitige Auflösung der erdartigen Bestandtheile — die Bildung einer leichtflüssigen Schlacke — bewerkstelligt werde.

Im Jahre 1826 bestand die Beschickung zur Armverbleiung bei der Hütte zu Laposbánya aus:

12 Theilen Silbererzen
4 - Silberschliechen und
8 - Kiesschliechen.

Der Durchschnittsgehalt der Beschickung ist gewöhnlich 3 Quent güldisches Silber und in der Mark 20 Denaire Gold.

Ein zweiter Gegenstand, welchen man bei der Beschickung zur Armverbleiung zu berücksichtigen hat, besteht darin, dass man die goldreichen Geschicke, welche dieser Arbeit unterworfen werden, für sich allein beschickt und verschmelzt, eben so die goldarmen Geschicke, weil, wie bereits oben schon angeführt wurde, die Verschmelzung goldreicher mit goldarmen Geschicken stets mit grossem Nachtheil verknüpft ist. Die Erfahrung hat nämlich gezeigt, dass die Schmelzverluste an Gold in diesem Falle sehr gross ausfallen, da sie im Verhältniss zu denen des Silbers um so bedeutender werden, je grösser die Differenz der Gehalte dieser Metalle in den Beschickungen ist. Die Verluste an Gold sind um so grösser, je grösser der Goldgehalt der Geschicke in Vergleich zum Silbergehalte derselben ist.

Werden die goldreichen Geschicke isolirt von den armen geschmolzen, so fallen zwar die Abfälle, Schlacken und

schwere reicher aus; allein diese können auch dann weiter zugute gemacht werden, und der Werth des hieraus noch zu gewinnenden Goldes übersteigt nicht die Kosten der Gewinnung. Dieser Fall würde nicht eintreten, wenn man die goldreichen Geschicke mit den goldärmern gemeinschaftlich verschmelzte. Hieraus würden Schlacken hervorgehen, welche zu arm wären, um sie nochmals für sich zu verarbeiten; aber ihre Abwerfung würde auch wiederum sehr empfindliche Verluste nach sich ziehen.

Erfahrungen über die Nachtheile, welche grosse Schlackenzuschläge bei dem Verschmelzen von goldhaltigen Erzen herbeiführen.

Die Grundsätze, welche den Hüttenbeamten in Oberungarn bei der Entwerfung seiner Beschickungen, bei der Wahl der am zweckmässigsten mit einander zu verschmelzenden Erze leiten müssen, hat Herr v. Svaiczér bei der Entwerfung seiner Schmelzmethode stets vor Augen gehabt und eine strenge Consequenz beobachtet. Er verwarf gänzlich die in Niederungarn und auf vielen deutschen Hüttenwerken so beliebten Schlackenzuschläge, welche zuweilen 150—250 p. Ct. der Erzbeschickung betragen.

Beim Anfange einer Schmelzung werden nur so viel Armverbleiungsschlacken über der Form aufgetragen, als zur Bildung einer Nase nöthwendig sind. In dem ferneren Verlauf der Arbeit werden keine Schlacken, weder Frisch- noch Reichverbleiungsschlacken zugeschlagen, weil hierdurch ein beträchtlicher Verlust an Gold, zugleich auch ein grosser Kostenaufwand herbeigeführt wird, indem man das zu verschmelzend[e] Haufwerk sehr vermehrt.

Ein kleines Beispiel wird diese Behauptung deutliche[r] machen. —

Wenn 2000 Centner Frisch- oder Reichverbleiungsschlakken, welche 2 Denaire güldisches Silber hielten, letzteres m[it] einem Goldgehalt von 1 Denaire Gold p. Mrk., bei der Armverbleiung zugeschlagen würden, so kämen durch sie zu d[er] Beschickung 15 Mark 10 Loth güldisches Silber, worin 3 Q[t.] 8 Den. Gold sich befänden.

Nach dem Verschmelzen dieser Schlacken würden s[ie]

nur einen Gehalt von 1 Pf. in güldischem Silber haben, dagegen 20 — 60 Denaire Gold p. Mrk. Silber, welche aus der Beschickung des Armverbleiung aufgenommen worden sind. Diese Schlacken kommen demnach wieder aus dieser Arbeit mit 1 Mark 13 Loth güldischem Silber, worin, unter der Voraussetzung, dass sie 20 denairige in Gold geworden seien, 9 Loth 3 Qt. — im zweiten Fall, bei 60 Denaire Goldgehalt, 1 Mrk. 13 Lth. 1 Qt. Fein-Gold. Der Gewinn wäre also hiervon:

1) im ersten Fall 7 Mark 13 Loth. + — Mark 8 Loth 3 Qt. 1 Den. = 8 Mark 5 Loth 3 Qt. 1 Denair Feinsilber mit einem Werth von 192 Fl. 21¼ Kr., à Mrk. Feinsilber 23 Fl. und der Verlust an Feingold 8 Loth 3 Qt. 1 Den., à Mrk. 366 Fl. 32 Kr. = 201 Fl. 52¾ Kr.

2) Im zweiten Fall 7 Mrk. 13 Lth. —. + 1 Mrk. 12 Lth. 1 Qt. 1 Pf. = 9 Mrk. 9 Lth. 1 Qt. 1 Pf. mit einem Werthe von 220 Fl. 28 Kr., der Verlust an Feingold 1 Mrk. 12 Lth. 1 Qt. 1 Den. = 648 Fl. 35½ Kr. an Werth.

Da aber die Strengflüssigkeit der hiesigen Geschicke durchaus flussbefördernde Zuschläge nöthig macht und sie nur höchst geringe Mengen basischer Substanzen enthalten, so wendet man einen Zuschlag von Kalkstein von 10 — 12 pCt. an.

Construction der Armverbleiungsöfen.

Das Armverbleiungsschmelzen geht über Hohöfen, die in ihrer Zustellung sehr von den niederungarischen und deutschen abweichen. Diese Oefen wurden ebenfalls vom Hrn. v. Svaiczer eingeführt und haben sich sehr vortheilhaft in ihrer Anwendung bewiesen. Sie haben im Ganzen 20 Fuss Höhe, nämlich 17 Fuss vom Heerdstein bis zur Gicht und 3 Fuss vom Heerdstein bis zur Hüttensohle; 52 Zoll Breite an der Brandmauer und 34 Zoll an der Vorwand. Ihre Tiefe oder Länge beträgt von der Vorwand bis zur Brandmauer 36 Zoll.

Beim Auge, wo die Ofensumpfvorrichtung beginnt, sind die Oefen 34 Zoll lang und 20 Zoll breit, auf der Sohle dagegen 20 Zoll lang und 12 Zoll breit. Die Tiefe des Ofensumpfes beträgt 18 Zoll. Die Aufsattlung der Brust vom Heerdstein bis zum Auge beträgt 3 Zoll. Die Oefen haben 2 For-

men *), welche in verschiedenem Niveau liegen. Jede Form liegt 12 Zoll von den Schachtstössen, daher eine von der andern 28 Zoll entfernt ist. Die obere Form liegt 26 Zoll über dem Heerdstein mit einem Grad Fall, die untere 22 Zoll mit 2 Grad Fall. Beide Formen ragen 5 Zoll in den Ofen hinein.

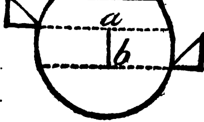
Die Sohle, welche unter der Form angesetzt wird, und nach dem Vorheerd zuläuft, schlägt man aus schwerem Gestübe, aus 3 Theilen Lehm und 1 Theil Kohlenstaub bestehend, sehr fest, damit von dem durch das Auge eingetragenen Eintränkblei nichts in diese Sohle dringe. An die Backen des Sumpfes und an die Brandmauer setzt man dagegen leichtes Gestübe, aus 3 Theilen Kohlenlösche und 1 Thl. Lehm, weil bei schwerem Gestübe Ansätze entstehen würden. Auch zur Schlackenspur wendet man leichtes, zum Vortiegel hingegen schweres Gestübe an.

Das Gebläse besteht aus zwei gewöhnlichen hölzernen Bälgen; das Brennmaterial bei diesen, so wie bei allen übrigen Schmelzarbeiten, aus birkenen, zum Theil auch büchenen sehr gut verkohlten Holzkohlen.

Nachdem der Ofen auf die angegebene Weise zugestellt und abgewärmt worden ist, wird er mit Kohlen gefüllt und das Gebläse eingehangen. Hierauf giebt man 3 Ctnr. ungerösteten Stein von der letzten Arbeit auf, um den Sumpf gegen Ansätze zu schützen, dann einige Tröge Verbleiungsschlacken zur Bildung der Nase. Nun setzt man den Satz von der Vormaass in die Winkel des Ofens.

Als Vorschlag zur Aufnahme des in der Beschickung enthaltenen güldischen Silbers werden hier arme Werke angewendet und zwar auf 100 Centner der Beschickung, nach Maas-

*) Auf der Hütte zu Olahlaposbanya hat man vor mehreren Jahren den Formen eine ganz abweichende Lage, wie beistehende Figur zeigt, gegeben, und hierdurch ein sehr starkes Aufbringen erzielt, denn wöchentlich wurden in einem so zugestellten Ofen 1100 — 1200 Ctr. Erz und Schlieche verschmolzen. Die Entfernung der Verlängerungslinie der beiden Formen *a b* beträgt 10 Zoll. Je kleiner dieser Abstand war, desto geringer war das Aufbringen.



gabe ihres geringeren oder grösseren Gehaltes an güldischem Silber, 4 bis 7 Centner. Man theilt diese Quantität Werke in so viele Theile ab, als von der Beschickung Absticbe erfolgen. Je ärmer diese Vorschlagswerke sind, um so geeigneter sollen sie zu dem zu beabsichtigenden Zwecke sein und um so mehr güldisches Silber sollen sie aufnehmen.

Diese Vorschlagswerke werden hier jedoch nicht, wie auf anderen Silberhütten auf die Gicht gegeben, sondern nach zuvorigem Anwärmen *beim Auge* in den Ofensumpf gelassen. Beim Anlassen des Ofens geschieht dieses, wenn die Schlacken bis zum Auge gestiegen sind, bei dem Verlaufe der Arbeit, sogleich nach jedem Abstiche.

Vor diesem Einlassen des Werkes schützt man auf einen Augenblick das Gebläse ab, oder legt einen Formlöffel vor, um das Blei gegen Oxydation und Verflüchtigung zu schützen.

Diese Methode der Eintragung der Werke bei dem Auge ist hier zweckmässig befunden worden. Während bei dem gewöhnlichen Verfahren, die bleiischen Vorschläge auf die Gicht zu geben, ein nicht unbeträchtlicher Bleiverlust nicht zu vermeiden ist, indem sich dieses Metall nicht nur verflüchtigt, sondern auch als Oxyd sehr leicht in die Schlacke geht, und bei kieselreichen Beschickungen grosse Mengen von Bleisilicaten sich bilden, findet hier verhältnissmässig nur ein sehr geringer Bleiverlust statt, indem dieses Metall weder mit dem Gebläsestrom, noch sonst in glühendem Zustande mit Luft in Berührung kommt, ferner nur kurze Zeit von einem Abstiche bis zum anderen in dem Sumpf steht, und hier, so wie bei dem Abstechen, von dem Stein bedeckt wird *).

*) Im Jahre 1829 wurden auch auf der k. Hütte zu Halsbrücke bei Freiberg Versuche über diesen Gegenstand angestellt. Nachstehende hierüber im Jahrbuche für den Sächs. Berg- und Hütten[illegible] auf das Jahr 1831 mitgetheilte Notiz zeigt jedoch, dass das Ein[illegible]ben der anzureichernden Werke unter der Brust *keine* Vort[illegible] währte, sondern einen bemerkungswerthen Silberverlust her[illegible]
Bei der allgemein gesunkenen Qualität der Erze sind auch [illegible] arbeitsbeschickungen dermaassen im Gehalte niedergezogen [illegible] dass bei gleichem Bleivorlaufen, statt der sonstigen [illegible] Werkbleie zuletzt nur noch 15 bis 20löthige fielen und [illegible] und Treibekosten, wenn man sie auf das Silber berechnet [illegible] doppelt so viel, wie ehemals betrugen. Um wenigstens [illegible]

Die Gegenwart des Bleies im Sumpfe verhindert das Ansetzen von Ofenbrüchen und Bodenlechen; man kann über das

ten wieder ganz oder theilweise auf die vorigen zu reduciren, versuchte man die armen Werke vor dem Vertreiben erst bis zu 36—37 Loth Silbergehalt im Ctnr. anzureichern, indem man das 15—20löthige Werkblei bei den nächsten Schichten an die Stelle des Glättvorschlages treten liess. Es kam zunächst darauf an, zu untersuchen:

1) welchen Einfluss ein solcher Werkbleivorschlag auf das procentale Silber- und Blei-Ausbringen bei der Bleiarbeit habe, und

2) auf welche Weise die Anreicherung am besten zu bewirken sei, ob durch *Aufsetzen des Werkbleies auf die Gicht*, oder ob *durch dessen Einträukung unter der Ofenbrust.*

Die ersten derartigen Versuche wurden mit grösster Sorgfalt und unter Zurechnung aller Remedien zum Metallvorlaufen auf der Halsbrückner Schmelzhütte vorgenommen und erstrecken sich über mehrere Betriebsabschnitte. Durch sie ergab sich, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, dass ein Anreichern des Werkbleies

1) ohne alle Gefahr geschehen könne, wenn das Werkblei auf die Gicht gesetzt wird, dagegen

2) mit *bedeutenden Silberverlusten verknüpft ist, sobald man das Werkblei unter der Brust einschiebt.*

Resultate der ersten Versuche.

Es betrug der Schmelzverlust auf 100 Ctr. Erz	Bei der ordinären Bleiarbeit	Bei der Bleiarbeit mit Anreicherung	
		als das Werkblei auf die Gicht gesetzt wurde	als das Werkblei unter der Ofenbrust eingetragen wurde
an Silber	14,328 Loth	11,512 Loth	43,311 Loth
an Blei	8,54 Ctnr.	5,30 Ctnr.	7,42 Ctnr.
Der procentale Schmelzverlust			
an Silber	1,6721 p. C.	1,125 p. C.	4,312 p. C.
an Blei	12,31 p. C.	10, 38 p. C.	14,2 p. C.
Der Bleiverlust auf 100 Mark vorgelaufenes Silber	12,22 Ctnr.	8,36 Ctnr.	11,83 Ctnr.

Nach Erlangung dieser Resultate wurde der gesammte Bleiarbeitsbetrieb nach der neuen Methode eingerichtet dergestalt, dass auf jeder Hütte die Hälfte der Bleiöfen, wie gewöhnlich, mit Glättvorschlägen arbeitet, während

Stichholz zustellen, da keine Erweiterung des Sumpfes zu befürchten ist, und der beengte Raum der Bildung von Ansätzen begegnet. Diese zu vermeiden, muss man hier möglichst bedacht sein, da sie gewöhnlich *dreimal reicher* an Gold sind, als die Beschickung ist, und durch die nachher nothwendige Verschmelzung mit niederen Goldgeschicken, empfindliche Verluste an diesem Metall herbeigeführt werden. Das Blei nimmt in der Zeit, von einem Abstiche bis zum andern, wo es in steter Berührung mit dem in dem Ofen sich ansammelnden Stein ist, welche man noch durch Umrühren beider mit einem gekrümmten Stecheisen von Zeit zu Zeit vermehrt, — gewöhnlich die Hälfte des Silbers und $^{2}/_{3}$ des Goldgehaltes der verrösteten Beschickung auf.

Die grössere Aufnahme von Gold dürfte wohl darin zu suchen sein, dass dieses Metall in den sämmtlichen Geschicken in metallischem Zustande sich befindet, und auch durch die Verröstung in keine Verbindung mit Schwefel etc. versetzt wird, welches beides bei dem Silber nicht statt findet.

Bei einem regelmässigen Ofengange besteht der Satz aus 4—5 Füllfässern Kohlen (4 Füllfässer = 1 Saum) und pro Füllfass Kohle 3—5 Tröge Schicht, à Trog = 35—36 Pfd. Man setzt alle 1—2 Stunden und führt die Nase 3 Zoll lang. Wird sie länger, so muss der Schmelzer von der Beschickung abbrechen oder mehr Kohlen aufgeben, und diese hart an die Brandmauer setzen; verkürzt sie sich, wodurch der Schmelzpunkt der Brandmauer zu nahe kommt, so giebt man einige Tröge Schlacke oder Gekrätz auf.

die andere Hälfte die bei ersterer producirten Werke statt der Glätte, und zwar stets auf der Gicht, vorgeschlagen erhält. Nur die Bleischlacken von der Arbeit mit Glättvorschlag kommen auf die Rohschicht, die Anreicherungsschlacken dagegen, welche bisweilen $^{1}/_{16}$ bis $^{1}/_{8}$ Loth Silber mehr im Ctnr. enthalten, werden statt der gewöhnlichen Bleischlacken immer wieder auf die Verbleiungsschicht genommen. Die Erfolge sind fortdauernd glücklich gewesen und es hat sich berechnet, dass man durch dieses veränderte Verfahren auf beiden Hütten zusammen beinahe 13000 Thaler jährliche Ersparniss macht, welche hauptsächlich aus der verminderten Zahl der wegen der Metallverluste so kostbaren, Abtreiben hervorgeht, und durch welche der Treibeaufwand pro Mark Silber ziemlich wieder auf den ehemaligen zurückgeführt worden ist.

Wichtig ist bei dieser Arbeit die Erzeugung einer gutgeflossenen Schlacke, damit alle Metalltheilchen sich vermöge ihres specifischen Gewichtes möglichst vollständig abscheiden und niederschlagen. Werden die Schlacken zu frisch, in welchem Falle sie gewöhnlich auch rauchen, wodurch sich ihr Steingehalt verräth, so giebt man einige Tröge Stein, Silbererze und quarzige Erze auf, um sie saigerer zu machen. Werden dagegen die Schlacken zu saiger, welches sich mehrstens ereignet, wenn die Beschickung zu sehr quarzig und daher strengflüssig ist, so hilft man sich mit einem etwas vermehrten Holzkohlensatz und Zuschlag an Kalk. Die Zahl der Abstiche in einer Schicht ist unbestimmt und von der grösseren oder geringeren Leichtflüssigkeit der Erze, der grösseren oder geringeren Erweiterung des Ofensumpfes und mehreren anderen Umständen abhängig. Die Zeit des Abstichs muss demnach aus der Erfahrung entnommen werden; man hat bei dem Abstechen eine kleine Menge Stein in dem Sumpf zu lassen, damit sich keine Ansätze bilden, andrerseits darf man den Stein auch nicht zu hoch in dem Sumpf ansammeln lassen, sondern denselben zu rechter Zeit ablassen, damit die Schlacken nicht steinhaltig werden.

Nach dem Abstechen des Werkes und Steins lässt man einige Augenblicke vorüber gehen, dann rührt man Werk und Stein mit einem Sticheisen einigemal um, wobei darauf zu sehen ist, dass das Blei nicht auf die Oberfläche des Steins komme, sondern mit diesem stets bedeckt bleibe, damit keine Verdampfung dieses Metalles statt finde.

Hierauf scheibt man den Stein so geschwind wie möglich aus, damit kein Werk mechanisch hängen bleibe. Desgleichen muss das auf dem Boden des Stichtiegels befindliche Werk sogleich ausgekellt werden.

Die Producte der Armverbleiung sind folgende:

I. Armverbleiungswerke, oder, wie man sie hier nennt, Armverbleiungsreichbleie. Dieses Product ist in seinem Gehalte an güldischem Silber verschieden. Hält die Beschickung pro Centner 2 Quent güldisches Silber und die Mark desselben 10 Denaire Gold, so halten die Werke gemeiniglich 10—14 Loth güldisches Silber und dieses pro Mark 22—26 Den. Gold. Hält die Beschickung dagegen 1 Loth güldisches Silber und

dieses 16 Den. Gold, so bekommt man Werke von 20 — 26 Loth güldischen Silbers, welches 12 — 14 denairig in Gold ist; — es ist daher bis zu einer gewissen Grenze der Gold- und Silbergehalt der erzeugten Werke proportional dem Gehalte der Beschickungen.

Die Armverbleiungswerke werden, mit alleiniger Ausnahme der in Bajutz gefallenen, sogleich vertrieben. Diese sind jedoch nicht treibewürdig und halten gewöhnlich nur 6 Loth, da man auf dieser Hütte genöthigt ist, 1 qtl. Armverbleiungsbeschikkungen zu machen. Diese Werke werden daher bei dem Verschmelzen des von der Armverbleiung gefallenen Steins — des Armverbleiungssteins — nochmals vorgeschlagen und erst hierauf als treibewürdig vertrieben.

II. Armverbleiungsstein oder Lech. Dieser darf nur 8, höchstens 12 p. C. von der gesammten Beschickung betragen, was auch stets der Fall ist, wenn die Verröstung der Erze und Schlieche in gehöriger Maasse vor sich ging.

Nur auf der Kapniker Hütte sucht man den Steinfall nicht auf gedachtes Minimum herunter zu setzen, da hier, wie schon oben erwähnt, die zu starke Verröstung ein zu strenges Schmelzen zur Folge hat. Der Armverbleiungsstein darf nur 4, höchstens 6 — 7 p. C. Blei enthalten, welches von dem Vorschlage herrührt, desgleichen nur 2 bis höchstens 6 Loth güldisches Silber, welcher Gehalt ebenfalls sehr von dem der Beschickung abhängig ist. Der Goldgehalt des Steins ist sehr verschieden.

Man hat auch hier die interessante Bemerkung gemacht, dass der Goldgehalt des Steins sogar von ein und demselben Absticke differirt; derselbe soll mit der Entfernung der Scheiben vom Reichblei im geraden Verhältnisse stehen *).

Bei einem Versuche hielt die oberste Scheibe Stein, welche von einer Beschickung von 12 Denaire Gold gefallen war,

	$24\frac{1}{2}$	Denaire,	
die zweite	21	—	
die dritte	12	—	
die vierte	6	—	
und die fünfte	3	—	Gold.

*) Auf den Freiberger Hütten hat man beobachtet, dass bei der Bohrarbeit die mittelste Scheibe von einem Stiche, die silberreichste ist.
K.

Die letzte, dem Werke zunächst befindliche, Scheibe hielt, wahrscheinlich wegen einer Vermengung mit Werken, 7 Denaire Gold. —

Die Armverbleiungssteine werden mit 2 Feuern zugebrannt, und wenn viel Bleierze und Bleischlieche zum Einkauf kommen, zur Reichverbleiung genommen, oder falls es an bleiischen Geschicken mangelte, und die Beschickung nicht höher als 1 Qtl. gemacht werden könnte, dem Armverbleiungssteinschmelzen übergeben.

III. Gekrätz. Das bei der Armverbleiung erhaltene Gekrätz wird durchgeraitert, das Gröbere wieder auf die Gicht getragen, das Feinere dagegen, welches grösstentheils aus Gestübe besteht, zum Ausschlagen der Vortiegel verwendet, damit die kleinen Steintheilchen, welche darin enthalten sind, von dem abgestochenen Blei und Stein aufgenommen werden. Häufen sich Vorräthe von diesem Producte, so wird es verwaschen.

Das bei dem Ausbrennen der Oefen fallende Geschur und Gekrätz wird mit Handfäusteln geschieden; das steinartige, welches zuweilen den dreifachen Goldgehalt der Beschickung zeigt, verröstet und sodann entweder zur Reichverbleiung oder schicklicher zum Verschmelzen des Armverbleiungssteins genommen.

IV. Flugstaub. Diesen kehrt man monatlich aus den Fluggestübekammern; er hält gewöhnlich nicht mehr, als 1 Quent güldisches Silber, hingegen fast noch einmal so viel Gold, als die Beschickung, von welcher er fiel. Man nimmt ihn zur Unterlage bei dem Kiesschliechrösten, damit er durch diese schweren Geschicke gebunden und so gegen die Verflüchtigung durch das Gebläse bei seiner Zugutemachung geschützt werde.

V. Schlacken. Der Schlackenfall bei der Armverbleiung beträgt gewöhnlich nur 50 — 60 p. C. der Beschickung incl. der Kalkzuschläge, da die Geschicke nur sehr wenig erdartige Bestandtheile und die Kiesschlieche oft über 60 p. C. Rohstein enthalten. Diese Schlacken enthalten bei ärmern Beschickungen und einem reinen Schmelzen sehr oft nur eine Spur bis ½ Den. güldisches Silber. Ihr Gehalt steigt jedoch auch bis auf 1½ Den., wenn die Beschickung sehr reich war.

Die von sehr armen Beschickungen fallenden Schlacken werden bis zu einem Gehalte von 1 Den. güldisches Silber

über die Halde gelaufen, dagegen von reichen, 100 und mehr Denaire haltenden Beschickungen aufbewahrt und, wie weiter unten gezeigt werden soll, für sich zugute gemacht.

Aufbringen.

Bei der Armverbleiung in Hohöfen werden in einem Wochenwerke von 13 Schmelzerschichten à 12 Stunden, 600 — 700 Centner Erzbeschickung mit 45 — 50 Säumen Kohlen = 550 bis 620 Wiener Cubikfuss, durchgeschmolzen. In Kapnik setzt man wegen der strengeren Geschicke gemeiniglich nur 550 Centner Beschickung mit einem Aufgang von 45 Säumen = 550 Cubikfuss Kohlen durch.

Wird die Armverbleiung in Halbhohöfen betrieben, welches auch stattfindet, so werden in einem Wochenwerke nur 400 bis höchstens 500 Centner Erz und Schlieche mit 50 — 55 Säumen Kohlen durchgesetzt. Wie überall ist das Aufbringen an Erz und Schliech und der Aufwand an Kohlen sich nicht immer gleich, und von der mehr oder minderen Reinheit der Geschicke und Zuschläge, von der Menge der Aufschlagewasser, an denen man hier zuweilen grossen Mangel leidet, und anderen bekannten Umständen abhängig.

Ausbringen.

Was das Ausbringen betrifft, so wurde schon oben bemerkt, dass die Armverbleiung im Durchschnitt $\frac{1}{3}$ des Silbers, und die Hälfte des Goldes der Beschickung, welche 1 — 3 Loth güldisches Silber enthält, ins Blei bringt. Der Abgang an Blei, welches von dem Stein aufgenommen wird, beläuft sich gewöhnlich nicht höher, als 12 — 14 p. C. Der Bleiverlust fällt bei dieser Arbeit nur sehr gering aus, wird aber in der Wirklichkeit nicht nachgewiesen. Durch ein Remedium wird der Bleiverlust bei der Armverbleiung gedeckt.

Die Kiesschlieche halten nämlich sehr oft eine kleine Menge Blei, zuweilen 2 — 4 Pfd. im Centner, welches weder den Gewerken vergütet, noch in die Hüttenrechnung mit aufgenommen wird. Dieses scheinbar geringe Remedium begünstigt die Armverbleiung unge-

mein, denn nicht nur der Bleiverlust wird hierdurch gedeckt, sondern auch ein kleiner, wenn auch nur höchst geringer, Zugang von edlen Metallen, namentlich von Silber — denn nur selten halten die Bleiglanze eine Spur Gold — herbeigeführt. Die Armverbleiung vertritt die Roh-, Anreich- und zum Theil Frischarbeit, und gewährt grosse Vortheile. Sie verarbeitet die grosse Menge der hier zur Einlösung kommenden armen Erze und Schlieche, während bei der früheren Roh- und Anreicharbeit die Zugutemachung der von den vielen armen Erzen gefallenen Steine wegen der wenigen Bleierze, welche eingeliefert werden, mit ungemeinen Schwierigkeiten verknüpft war. Durch die sehr zweckmässig eingerichtete Verröstung der zu dieser Manipulation verwendeten Geschicke wird eine sehr bedeutende Volumenverminderung derselben bewerkstelligt, welche bedeutende Vortheile nach sich zieht. Man erreicht ein grösseres Aufbringen mit geringerem Brennmaterialaufwande und einen geringen Steinabfall, wodurch die Rohschmelz- und Regiekosten sehr vermindert werden.

Die *Metallverluste* sind bei der Armverbleiung, wie weiter unten zu ersehen ist, gering, weil hierdurch schon ein sehr beträchtlicher Theil der edlen Metalle in die Verbindung mit Blei gebracht wird; dann kann man, vermöge des Bleivorschlags, die Oefen über das Stichholz zumachen, wodurch der Ofensumpf grösstentheils seine anfängliche Gestalt behält, und die Bildung von Ansätzen auf dem Boden beseitigt wird.

Ich erwähne nochmals, dass diess hier ein Gegenstand von grosser Wichtigkeit ist, da die Ofenbrüche sehr goldreich sind, folglich wiederum verschmolzen werden müssen, wodurch das Metall ins Weite gebracht wird und grosse Verluste entstehen.

Die bei der jetzigen Armverbleiung stattfindenden geringen Metallverluste haben aber auch noch in der gänzlichen Verwerfung der Schlackenzuschläge ihren Grund, welche, wie früher gezeigt wurde, namhaft dazu beitrugen, die Metallverluste, vorzüglich die des Goldes, so drückend zu machen. Dadurch, dass der Armverbleiung weder Schlacken noch Geschure und Ofenbrüche von anderen Arbeiten zugetheilt werden, welche Producte nie eine sichere Probe erlauben, finden keine verschleierten Zugänge statt, und man ist im Stande, die Schmelzverluste mit Genauigkeit zu erforschen. Wenn auch schon die-

ser Arbeit die bei ihr selbst erzeugten Ofenbrüche und der Flugstaub zugetheilt werden, so haben diese doch keinen Einfluss, da sie bei einem regelmässigen Schmelzgang immer von gleicher Beschaffenheit fallen und im Kreislauf gehen.

Diese Arbeit ist im Stande, rein mit Sicherheit und Bestimmtheit abzuschliessen, denn ausser der kleinen Menge Blei, welche ihr aus den Kiesen zuweilen zu Gute geht, welches Metall man übrigens schwerlich durch einen anderen Process, wegen seiner höchst geringen Menge gewinnen könnte, hat sie keine Remedien.

Reichverbleiung.

Die Reichverbleiung, die zweite Hauptarbeit, durch welche die hiesigen Geschicke zu Gute gemacht werden, verarbeitet alle reicheren Silbererze und Silberschlieche, sämmtliche Bleierze und Bleischlieche und einen Theil der von der Armverbleiung gefallenen Steine, und der unreinen Treibeproducte. Sie macht demnach diejenigen rohen Geschicke und Producte zu Gute, welche früher durch mehrere Processe, durch die Frischarbeit, gewöhnliche Bleiarbeit und das Heerdfrischen verarbeitet wurden.

Zur Reichverbleiung kommen die Geschicke der fünften, sechsten, neunten, dreizehnten, vierzehnten, fünfzehnten und siebzehnten Classe und der Heerd vom Vertreiben der Werke; — sie hat zum Zweck 75 p. C. des in obengedachten Geschicken und Producten enthaltenen Silbers und 98 p. C. des Goldes in 80 p. C. des in der gesammten Beschickung enthaltenen Bleies zu bringen, und die übrigen Antheile der gedachten Metalle, so wie das Kupfer in eine geringe Quantität Stein zu concentriren.

Entwerfung der Beschickung.

Die richtige Entwerfung der Reichverbleiungsbeschickungen ist ein Gegenstand von grosser Wichtigkeit, der viel Umsicht und Ueberlegung erfordert.

In Bezug auf die rohen Geschicke hat man stets vor Augen, die goldreichen Gefälle mit den goldreichen Steinen von der Armverbleiung, die goldärmern dagegen mit den goldarmen Steinen der gedachten Arbeit, zu beschicken.

Bei der Wahl der Bleierze und Schlieche ist nicht allein auf das richtige, am zweckmässigsten erprobte Verhältniss derselben zu den Armverbleiungssteinen oder den resp. Silbergehalt Rücksicht zu nehmen, sondern auch in ihrer Zutheilung so wie im Zuschlag der Silbererze und Schlieche die gehörige Vorsicht anzuwenden, damit man an ihnen nie Mangel leide.

Man muss sich hierbei der Zeitperioden erinnern, in welchen die Pochwerke aus Wassermangel weniger liefern.

Als Regel bei der Beschickung zur Reichverbleiung ist angenommen, dass der Durchschnittsgehalt derselben incl. der zugetheilten Steine betrage,

zwischen 1½ — 3 Loth in güldischem Silber,
20 — 26 Pfd. in Blei und
2 — 3 Pfd. in Kupfer, und hiervon erhalten werden
80 p. C. 10 — 15 löthige Werke,
10 — 12 p. C. Leche mit 10 — 20 Pfd. Blei,
18 — 30 Pfd. Kupfer und 2 — 4 Loth güldischen Silbers.

Ein Vormaass von 100 Centner besteht daher aus

40 — 80 Ctr. Bleierzen, Bleischliechen und Heerd,
50 — 60 „ reichen Silbererzen und Schliechen und
15 — 30 p. C. Stein von der Armverbleiung.

Sehr vortheilbringend und wünschenswerth ist es, wenn die Beschickung in ihrem Kupfergehalt bei einem gleichbleibenden Silbergehalt erhöht werden kann, und wenn man dies durch eine richtige Auswahl der Erze, Schlieche und Leche, durch schwächere oder stärkere Verröstung der letzteren oder vielleicht durch Zuschläge von kupfrigen Nebenproducten zu erreichen vermag. Kann dies jedoch nicht geschehen und ist man auch nicht im Stande, auf den gewöhnlichen Gehalt die Steine zu beschicken, so muss man suchen, die Beschickung auf einen der Durchschnittsgehalte von 15 — 18 Pfd. Blei, 1 — 2 Pfd. Kupfer und 2 — 3 Loth güldischem Silber zu bringen, damit der davon fallende Stein 10 — 16 Pfd. Blei, 10 — 18 Pfd. Kupfer und 4 — 6 Loth güldisches Silber enthalte, um diese Steine nach zuvorigem Durchstechen der Kupfer-

...ung unterwerfen zu können. Zur Präcipitation des Bleies in den Bleigeschicken wird bei der Reichverbleiung Granulireisen und zwar 5 — 6 p. C. auf die Quantität der beschickten Abgänge angewendet. Man bezieht dieses Eisen von dem Eisenhüttenwerke Szimbul, und zahlt für den Centner 2 Fl. 57 Krzr. = 1 Thlr. 22 Gr. C. M.

Schlacken werden der Reichverbleiung eben so wie der Armverbleiung nicht zugesetzt, sondern beim Anfang einer jeden Schmelzung nur so viel, als zur Bildung der Nase erforderlich sind. Die Arbeit wird über Halbhohöfen mit einer Form betrieben.

Die Höhe dieser Oefen ist 14 Fuss, nämlich 12 Fuss von der Gicht bis zum Heerdstein und 2 Fuss vom Heerdstein bis zur Hüttensohle. An der Brandmauer sind die Oefen 42 Zoll, an der Vorwand 32 Zoll breit. Ihre Tiefe oder Länge von der Vorwand bis zur Brandmauer beträgt 34 Zoll. Die Form liegt 26 Zoll über dem Heerdstein und erhält 2 Grad Fall. Der Ofensumpf ist 18 Zoll tief, auf der Sohle 18 Zoll lang und 12 Zoll breit, beim Auge 32 Zoll lang und 18 Zoll breit. Die Aufsattlung der Brust vom Heerdstein bis zum Auge beträgt 3 Zoll. Die Oefen werden mit schwerem Gestübe aus 3 Theilen Lehm und 1 Theil Kohlenlösche über das Stichholz zugemacht.

Zuweilen wird diese Arbeit wohl auch über Hohöfen betrieben, was jedoch nicht vortheilhaft ist, indem der Bleiverbrand vergrössert wird.

Die Arbeit wird wie eine Bleiarbeit mit dunkler Gicht, kurzer dunkler Nase und dunklem Auge betrieben. Man sticht gewöhnlich alle Stunden.

Die Producte dieser Arbeit sind:

1) Werke. Diese betragen 70 — 80 p. C. von dem im dem Vormaass enthaltenen Bleie der Erze, Schliche und Steine. In diesen Werken sind gewöhnlich 75 p. C. des in der Beschickung befindlichen Silbers und 98 p. C. des Goldes enthalten.

Sie sind, je nachdem die Beschickung ärmer oder reicher war, 10 — 20 löthig in güldischem Silber und werden vertrieben.

2) Steine — Reichverbleiungsleche genannt. Ihre Quantität

beträgt 10, höchstens 12 p. C. von dem ganzen Gewichte der Beschickung. Dieser Lech enthält entweder 20 p. C. Blei, 18 — 30 Pfd. Kupfer und 2 — 4 Loth güldisches Silber, oder in dem oben bei der Beschickung angegebenen Falle 10 — 16 Pfd. Blei, 10 — 18 Pfd. Kupfer und 4 — 6 Loth güldisches Silber.

Im ersten gewöhnlichen Falle werden sie sogleich zur Kupferauflösung genommen, im letzteren dagegen noch einmal durch das Reichverbleiungslechschmelzen durchgeschmolzen.

3) *Gekrätz* und *Ofenbrüche.* Das Gekrätz aus den Räumen des Ofens wird durchgerädert, das Grobe wiederum auf die Gicht gegeben, das Klare dagegen als Gestübe zum Schlagen der Vortiegel verwendet. Die Ofenbrüche und das Gekrätz, welches beim Ausbrennen des Ofens fällt, probirt man und setzt beide Producte nach ihrem resp. Gehalte, entweder dem Reichverbleiungslechschmelzen oder der Armverbleiung zu. In beiden Fällen wird der Metallgehalt dieser Producte den Arbeiten, denen man sie zuschlägt, berechnet.

4) *Fluggestübe.* Alle Vierteljahre reinigt man die Fluggestübekammern. Den Flugstaub nimmt man als Unterlage bei dem Rösten, wie den von der Armverbleiung gefallenen. Er wird hier den zur Reichverbleiung angewiesenen Steinen als Unterlage gegeben.

5) *Schlacken.* Das Schlackenquantum, was von einer Beschickung erhalten wird, ist sehr relativ, gänzlich von den Beschickungsverhältnissen abhängig und um so grösser, je mehr Erze, und im Verhältniss weniger Schliech, um so geringer, je weniger Erze, und je mehr Schliech, in die Beschickung genommen wurden. Die Erze führen nämlich stets mehr Erdarten, als die Slieche. Eben so verschieden die Quantität der Schlacken ist, ist auch ihre Qualität. Je reicher die Beschickung war, desto reicher sind die Schlacken. Sie halten gewöhnlich 2 — 4 Pfd. Blei, 2 Den. güldisches Silber und dieses pro Mark ½ bis 1 Den. Gold. Sie werden zum Reichverbleiungslechschmelzen vorgeschlagen, wenn sie jedoch höher in Gehalt kommen, als so eben angegeben wurde, besonders, wie weiter unten beschrieben werden soll, verschmolzen.

Aufbringen.

In einem Wochenwerke von 13 Schmelzerschichten werden 330 — 400 Ctr. Beschickung, worin 250 — 300 Ctnr. Erze und Schliech, durchgeschmolzen.

100 Ctnr. Erze und Schliech durchzuschmelzen, erfordern 15 — 30 Säume oder 100 Ctnr. Beschickung 20 — 25 Säume Kohlen.

Metallverluste.

Auf das in den Erzen und Schliechen enthaltene Blei hat man bei dieser Arbeit 15 — 20 p. C., auf die ganze Beschickung gerechnet 10 — 18 p. C. Bleiverlust. Der Verlust an güldischem Silber beträgt auf die, in der Vormaass enthaltenen Erze und Schlieche 3 — 5 p. C., auf die ganze Beschickung 2 — $3\frac{1}{2}$ p. C. In beiden Fällen findet ein geringer Zugang an Kupfer statt, indem die Erze und Schlieche, wie schon oben erwähnt wurde, gewöhnlich einige Pfunde dieses Metalles, welches den Gewerken nicht vergütet wird, enthalten.

Diese gedachten Metallverluste werden jedoch noch sehr durch die Verschmelzung der Schlacken, und die weitere Behandlung der Reichverbleiungsleche herabgesezt und vermindert.

Vortheile, welche die Reichverbleiung gewährt.

Die in Obigem beschriebene Manipulation, die Reichverbleiung, gewährt sehr bedeutende Vortheile; sie vertritt die Frischarbeit, die gewöhnliche Bleierzverschmelzung, und die durch die letztgenannte Arbeit nöthig werdende Reduction des Heerdes. Ihre wesentlichen Vortheile sind nach Herrn v. Svaiczér folgende:

1) Einfachheit der Manipulation, da diese Arbeit obengedachte drei Schmelzoperationen vertritt.

2) Die Reichverbleiung nimmt die Kräfte der Arbeiten bei weitem weniger in Anspruch als die Frischarbeit, da bei ihr

im Verhältniss zu jener Arbeit viel weniger abgestochen wird, und das bei der Frischarbeit stattfindende Umrühren der abgestochenen Schmelzmassen, Werke und Stein, — hier gänzlich wegfällt. — Auch sind die Arbeiter nicht jener Gefahr der Verbrennung des Körpers und der Bekleidung ausgesetzt, wie bei der Frischarbeit, bei welcher bei dem Umrühren in den Stichtiegeln zum öftern Umhersprühungen des glühenden Steins erfolgen.

3) Ersparung an Zeit und Brennmaterial. Durch die gemeinschaftliche Verschmelzung der Silber- und Bleigeschicke wird bei der Reichverbleiung ein bei weitem höheres Aufbringen erreicht, ein reinerer vollständiger Fluss erhalten und ein viel geringerer Kohlenverbrauch verursacht, als bei der Frischarbeit allein, oder der gewöhnlichen Bleiarbeit.

Während man in früherer Zeit bei der umgehenden Frischarbeit wöchentlich nur 120, höchstens 170 Centner Beschickung durchzuschmelzen vermochte, wobei auf 100 Ctr. Beschickung 80 und darüber Säume Kohlen verbraucht wurden, und bei der damaligen Bleiarbeit kaum 250 Centner Beschickung mit einem Kohlenverbrand von 47 Säumen pro 100 Ctr. wöchentlich aufgebracht werden konnten, setzt man jetzt bei der Reichverbleiung, wie oben erwähnt, 250 — 300 Ctr. Beschickung pro Woche durch und verbraucht auf 100 Ctr. Beschickung nur 25 — 30 Säume Kohlen.

4) Sind die Metallverluste bei der Reichverbleiung bedeutend geringer, als bei den Arbeiten, welche sie vertritt.

Bei der Reichverbleiung wird nicht nur das Blei aus den Erzen und Schliechen reducirt, sondern auch das güldische Silber aus den Silbergefällen ausgeschieden und ins Blei gebracht.

Bei der Frischarbeit wurden diese Zwecke erst durch mehrere Operationen erreicht, man musste zuerst Armblei erzeugen, welches durch Umrühren mit dem abgestochenen Stein angereichert werden musste, wodurch keine so genaue Berührung zwischen den edlen Metallen und dem Blei stattfand, als bei der jetzigen Manipulation.

Da die Frischleche, die zuweilen sehr bleiisch waren, wiederum verschmelzen wurden, entstand ein grosser Bleiverbrand und die edlen Metalle wurden ins Weite gebracht.

Bei der Reichverbleiung findet nur ein einmaliger Metallverlust, der überdies noch durch zweckmässige Beschickungsverhältnisse sehr gemindert wird, statt; in früherer Zeit wurde erst durch mehrere Schmelzungen erreicht, was jetzt durch eine Einzige geschieht. Bei der Frischarbeit waren Abgänge, bei der Darstellung des Vorschlagsbleies desgleichen, bei der gewöhnlichen Bleiarbeit ebenfalls.

Die Metallverluste bei diesen Arbeiten summirten sich daher, und mussten diesem zu Folge höher ausfallen, als bei einer einzigen Arbeit.

5) Werden bei der Reichverbleiung im Verhältnisse zu jenen Arbeiten nur sehr geringe Steinquanten erzeugt und dieselbe bringt nur sehr wenig Nacharbeiten mit sich. Bei der Reichverbleiung beträgt der Steinfall nur höchstens 12 p. C., bei der Frischarbeit ist aber die Erzeugung einer bei weitem grösseren Menge Stein gerade nothwendig. Bei dieser Arbeit vermehren sich die Schmelzkosten durch das stete Zuschlagen und Durchstechen des Steins ungemein; denn dieses geschieht so lange, bis derselbe einen Kupfergehalt von 30 Pfd. erhalten hat. Erst dann wird der Stein nicht mehr zugeschlagen, sondern für sich allein auf Schwarzkupfer verschmolzen.

Bei dem gewöhnlichen Bleierzschmelzen, welches hier nach der Przibramer Methode, die Erze zu verrösten und dann in Halbhohöfen zu verschmelzen, betrieben wurde, durfte man nicht auf einen geringen Steinabfall hinarbeiten, und die Erze desshalb nicht stark verrösten, indem in diesem Falle aus den bekannten Ursachen ein grosser Bleiverlust herbeigeführt wurde.

6) Wird durch die Reichverbleiung der Entsilberung des in den Blei- und Silbergeschicken enthaltenen Kupfers so vorgearbeitet, dass dieselbe auf eine einfache Weise, mit sehr geringen Metallverlusten, durch die folgende Arbeit, die Kupferauflösung bewerkstelligt werden kann.

Kupferauflösung.

Da, wie oben mehrfach erwähnt, die hiesigen Kiese und Silberze gewöhnlich einige Pfund Kupfer halten, welches sich in den Steinen concentrirt, so ist die Gewinnung dieses Metalles,

namentlich des damit stets in Verbindung seienden güldischen Silbers ein Gegenstand von hoher Wichtigkeit. Aus der oben mitgetheilten historischen Skizze des früher hier stattgefundenen Schmelzverfahrens ist ersichtlich, welche bedeutende Schwierigkeiten die Gewinnung dieses Metalles verursachte, und wie man geraume Zeit hindurch ungemein grosse Verluste an Gold und Silber erlitt.

Durch die Einführung der nachfolgenden Arbeiten sind jene Schwierigkeiten vollkommen beseitiget worden, und die edlen Metalle werden mit geringen Kosten und sehr niedrigen Verlusten ausgebracht.

Die Kupferauflösung vertritt die Stelle des weitläufigen Saigerprocesses und der damit verbundenen, so bedeutende Metallverluste mit sich bringenden, Nacharbeiten.

Da in Borsa güldisch Silber haltende Kupfererze auf Schwarzkupfer verschmolzen werden, auf jenem Hüttenwerk die Entsilberung derselben aus Ursachen, welche die Lage jenes Werkes mit sich bringt, nicht ausgeführt werden kann, so sind die daselbst erzeugten Schwarzkupfer Gegenstand der Entsilberung auf den Hütten zu Kapnik und Fernezely.

Herr v. Svaiczér fand es am zweckmässigsten, die Entsilberung der gedachten Schwarzkupfer in Gemeinschaft mit den Reichverbleiungslechen und den von der Umschmelzung dieser Leche erhaltenen, — den sogenannten Repetitionslechen, — welche 10 — 20 Pfd. Blei, 18 — 30 Pfd. Kupfer und 2 — 4 Loth güldisches Silber erhalten, zu unternehmen.

Das Verfahren, welches hierzu angewendet wird, besteht darin: das in diesen Produkten schon grösstentheils in metallischem Zustande sich befindende Kupfer wiederum in Schwefelmetall umzuändern, und das güldische Silber in metallischem Blei aufzusammeln. Dieses geschieht durch eine gemeinschaftliche Verschmelzung gedachter kupferreichen Produkte.

Die genannten Steine werden vor der Verschmelzung mit 2 Feuern zugebrannt, um sie theilweise zu entschwefeln und das Eisen zu oxydiren. Die Beschickung zu dem Schmelzen — der Kupferauflösung, — entwirft man so, dass ihr Durchschnittsgehalt 30 — 40 Pfd. Kupfer und 3 — 5 Loth güldisches Silber beträgt, und auf 1 Loth güldisches Silber 15 — 20 Pfd. und auf 1 Pfd. Kupfer ½ — 2 Pfd. Blei kommen.

Nach diesem Grundsatz besteht die Beschickung gewöhnlich aus

100 Ctr. verrösteten Reichverbleiungs- und Repetitionslechen,
10 — 12 Ctr. zerkleintem Borsaer Schwarzkupfer und
80 Ctr. kupfriger von ungesaigerten Werken abfallender armer Glätte,
5 „ Granulireisen und
50 „ Schlacken vom Armverbleiungslechschmelzen.

Die Verschmelzung gedachter Beschickung geschieht über Halbhohöfen, wie sie zur Reichverbleiung angewendet werden. Ihre Zustellung ist jedoch etwas abweichend. Die Form legt man 12 Zoll hoch und giebt ihr einen starken Fall von 4 Grad. Der Ofensumpf erhält 19 Zoll Tiefe, auf der Sohle 18 Zoll Länge und 10 Zoll Breite, beim Auge 32 Zoll Länge und 20 Zoll Breite. Die Aufsattlung der Brust vom Heerdstein bis zum Auge beträgt 2 Zoll. Die Oefen stellt man mit mittlerem Gestübe aus 2 Theilen Lehm und 2 Theilen Kohlenlösche zu.

Die Arbeit geht sehr hitzig und erfordert starkes Gebläse; die Glätte wird nicht auf die Vormaass, sondern neben derselben abgesondert gegeben. Vor dem Setzen der Beschickung werden 2 — 3 Tröge Glätte in beide Ulmen des Ofens aufgegeben, sofort mit Kohlen bedeckt, und hierauf der Satz von der Vormaass geführt. In einer Schicht setzt man 27 — 30 Ctr., oder in einem Wochenwerke 350 — 400 Ctr. Beschickung durch.

Der Kohlenverbrauch beträgt auf 100 Ctr. der Letzteren 28 — 30 Säume = 340 — 375 Wiener Cubikfuss.

Bei einer gutgewählten Beschickung und der zweckmässigen Verröstung der Leche erhält man von dieser Arbeit nachstehende Produkte:

Ausbringen.

1) *Werke* und zwar 80 — 90 p. C. von dem Bleigehalte der Beschickung. Diese Werke enthalten 4 — 5 Loth güldisches Silber und werden bei der Armverbleiung, oder dem Arm- und Reichverbleiungslechschmelzen als Vorschlag angewendet.

2) *Stein* — Auflösungslech genannt, 65 — 70 p. C. von dem gerösteten Leche in der Beschickung. Derselbe hält 40 —

— 50 Pfd. Kupfer, 10 — 15 Pfd. Blei und 2 — 2½ Loth güldisches Silber. Einen niedrigeren Kupfergehalt sucht man nicht zu erzielen, eben so wenig erscheint ein höherer Silbergehalt vortheilhaft. — Dieser Stein kommt zur zweiten Arbeit, wodurch die Kupferentsilberung bewirkt wird — dem Kupferauflösungslechschmelzen.

3) *Gekrätz.* Da dieses Product sehr bleiisch ist, so verhindert dies seine Zutheilung zum Kupferauflösungslechschmelzen; in Folge dessen schlägt man dasselbe bei dem nächsten Kupferauflösungsschmelzen wieder zu.

4) *Schlacken.* Ihre Quantität beträgt durchschnittlich 30 p. C. des Gewichtes der Vormaass. Sie halten gewöhnlich 2 Pfd. Blei, ½ Pfd. Kupfer und 1½ Denaire güldisches Silber. Diese Schlacken schlägt man bei dem Auflösungslechschmelzen zu. Bleiben davon Vorräthe, so werden diese zum Schlackenschmelzen genommen. Die Metallabgänge bei dieser Arbeit sind nicht mit Genauigkeit zu ermitteln, da von den der Arbeit unterworfenen Produkten, keine richtige Probe angestellt werden kann.

Daher kommt es denn, dass bei dieser Manipulation bald Zugänge, bald Abgänge erfolgen. Nach einem mehrjährigen Durchschnitt hat sich ergeben, dass die Abgänge ½ p. C. güldisches Silber, 2 Pfd. Blei und 4 Pfd. Kupfer betragen.

Auflösungslechschmelzen.

Diese Arbeit bezweckt die Gewinnung des in dem von der vorigen Arbeit gefallenen Stein — dem Auflösungslech — enthaltenen Silbers, Goldes und Bleies und Concentration des Kupfers.

Doch nicht allein Auflösungsleche, sondern auch andere Leche, welche 10 — 15 Pfd. Blei, 40 — 50 Pfd. Kupfer und 2 — 2½ Loth güldisches Silber enthalten, werden dieser Arbeit unterworfen. Weder jene, noch diese werden vor dem Verschmelzen geröstet.

Die Beschickung besteht aus:

110 Ctr. gedachter Leche,
 50 - Schlacken vom Reichverbleiungslechschmelzen und
 5 - Granulireisen zur Absorbtion des Schwefels.

Die Verschmelzung obiger Beschickung geschieht über Halbhöfen, von den mehrmals erwähnten Dimensionen; die Form erhält 11 Zoll Höhe und 3 Grad Fall. Die Tiefe des Ofensumpfes beträgt 17 Zoll; auf der Sohle ist derselbe 16 Zoll, beim Auge dagegen 29 Zoll lang; breit ist derselbe am ersten Orte 10, am andern 17 Zoll. Das Zumachen geschieht mit mittlerem Gestübe. Zum Schlagen der Vortiegel wird frisches, nicht mit Gekrätz vermengtes Gestübe genommen, damit die Kupferleche arm und durch das Gekrätz nicht angereichert werden.

Auf 100 Ctr. Leche wird eine solche Quantität 1 löthigen Glättblei nach jedem Stich beim Auge in den Ofensumpf eingelassen, dass auf jedes Loth des in den Lechen und dem Vorschlagsblei enthaltenen güldischen Silbers, 20 — 22 Pfd. Blei kommen.

Die Arbeit geht sehr hitzig und man muss das Vorschlagsblei vor dem Einlassen in den Sumpf sorgfältig auf dem Heerd beim Auge abwärmen, damit es nicht kalt in den Sumpf komme, wodurch Schläge entstehen.

In einer Schicht werden 27 — 29 Ctr., oder in einem Wochenwerke 350 — 370 Ctr. Leche mit einem Kohlenaufwand von 30 Säumen = 364 Wiener Cubikfuss auf 100 Ctr. durchgeschmolzen.

Ausbringen.

Die Produkte, welche bei dieser Arbeit fallen, sind:

1) 85 — 90 p. C. arme Werke mit 3 Loth güldischem Silber. Diese werden der Armverbleiung oder dem Lechschmelzen als Vorschlag zugetheilt. Im ersten Falle werden die Werke gesaigert, im letzteren dagegen nicht.

Das beim Saigern fallende Saigergekrätz wird bei dem Lechschmelzen zugeschlagen, wodurch die Repetitionsleche im Kupfergehalt erhöht und im Silbergehalt, in Bezug auf das Kupfer, herabgesetzt werden.

2) Entsilberte Kupferleche 80 p. C.; sie halten 48 — 54 Pfd. Kupfer, 3/4 bis höchstens 1 Loth Silber, dagegen bei einem guten Gange der Arbeit gar kein Gold.

Diese Leche werden auf die Kupferhütte zu Felsöbánya geliefert, wo sie gaar gemacht werden. Gewöhnlich werden von der Hütte zu Fernezely jährlich 1000, von Kapnik 600, also in Summa 1600 Ctr. an gedachte Kupferhütte abgegeben.

3) Gekrätz. Von dieser Arbeit fällt nur sehr selten Ausbrenngekrätz, indem dieselbe gewöhnlich nur mehrere Schichten in einem Quartale wegen der geringen Menge der Leche umgebt. Da die Ofenzustellung bei dieser Manipulation der bei der Kupferentsilberung fast ganz gleich ist, so nimmt man in dem Ofen gewöhnlich nach dem Auflösungslechsmelzen, ohne auszubrennen, Kupferauflösungsarbeit vor.

4) Die von dem Kupferauflösungslechschmelzen fallenden Schlacken werden der Kupferauflösung zugetheilt. Die Metallabgänge bei dieser Arbeit betragen durchschnittlich mit Zugutehaltung des Saigergekrätzes beim Blei und Kupfer 2 bis höchstens 3 p. C., der Silberabgang kommt auf 1 p. C. Wie einfach diese Entsilberungsmethode ist, welche nur 2 Manipulationen erfordert, ergiebt sich sehr leicht, namentlich, wenn man sie mit jenen Manipulationen vergleicht, welche zu Tajowa in Niederungarn, Brixlegg in Tyrol, in Siebenbürgen und in dem Temeswarer Bannat zur Erreichung des nämlichen Zwekkes angewendet wurden.

Wir haben nun noch die weitere Zugutemachung der beiden bei der Arm- und Reichverbleiung gefallenen, Steine zu betrachten, welche in Bezug auf die zu verarbeitenden Producte

1) in das Armverbleiungs- und
2) in das Reichverbleiungs-Lechschmelzen zerfällt.

Armverbleiungslechschmelzen.

Wie schon oben angeführt, werden die Armverbleiungsleche zur Reichverbleiung angewendet; allein es bleibt davon noch Vorrath, wenn keine hinlängliche Menge Bleigefälle zum Einkauf kommt, um sämmtliche Armverbleiungsleche aufnehmen zu können. Dieser Fall tritt vorzugsweise bei der Hütte zu Kapnik ein, wo gewöhnlich verhältnissmässig geringe Mengen von Bleigeschikken zur Einlösung kommen. Aber auch bei hinlänglichen Bleigeschicken treten Fälle ein, welche die Zutheilung von Arm-

verbleiungslechen bei der Reichverbleiung unstatthaft machen. Diese sind, wenn die Beschickungen zur Reichverbleiung schon einen hohen Kupfergehalt haben; und zweitens, wenn die Armverbleiungsleche reich in Gold sind. Hieraus ist die Folgerung zu ziehen, dass immer nicht unbedeutende Mengen Armverbleiungsleche übrig bleiben werden. Dieser Fall tritt auch bei sämmtlichen Lechen ein, welche auf der Hütte zu Olahlaposbánya erzeugt werden. Da sie hier gewöhnlich von sehr armen, nur 1quentl. Beschickungen fallen, so würde ihre Versendung nach der Haupthütte zu Kapnik, und ihre Zutheilung zur Reichverbleiung, wegen ihrer Armuth, sehr unvortheilhaft sein, abgesehen davon, dass diese Versendung, wegen der grossen Quantität dieser Leche, welche jene Filialhütte erzeugt, mit einem sehr grossen Kostenaufwand verknüpft wäre.

Die Verarbeitung dieser und oben gedachter Leche geschieht durch 2 Operationen, durch

1) das Armverbleiungslechschmelzen mit Bleivorschlag,
2) desgleichen mit Glättvorschlag.

(Fortsetzung folgt.)

II.

Ueber Affinirung niederhaltigen Silbers durch Verpuffen mit Salpeter,

von

F. X. Haindl,
Scheider bei der Münze in München.

Es ist zwar wohl bekannt, dass die unedlen Metalle durch Glühen oder Schmelzen mit Salpeter oxydirt werden; eben so, dass das Schmelzen mit Salpeter angewendet wird, um niederhaltiges Silber auf einen höhern Gehalt zu bringen; — da indessen diese Operation empfindlichen Schaden für den Unternehmer verursacht, wenn er nicht genau mit ihrer Natur, dem dabei zweckmässigsten Verfahren, und den nöthigen Vorsichts-Maassregeln bekannt ist, wesswegen auch dieselbe gewöhnlich

nur in ganz kleinen Massen und im äussersten Falle angewendet wird; da ferner die Möglichkeit der gefahrlosen Ausführung im Grösseren Manchem eine willkommene Veranlassung sein könnte, das Versenden von zu niederhaltigen Legirungen an oft weit entfernte Affinirungs- und Abtreib-Anstalten zu vermeiden, und die damit verbundenen Kosten grossen Theils zu ersparen, indem er dadurch in den Stand gesetzt ist, ohne kostspielige Vorrichtungen selbst zu affiniren, so weit es nöthig ist: — so möchte es nicht ohne Interesse sein, hierüber einige auf Erfahrung gegründete Aufschlüsse zu erhalten. —

Das Verpuffen besteht darin, dass die Legirung mit Salpeter geschmolzen wird. Der Salpeter, vermöge seiner Eigenschaft, sich in der Roth-Glühhitze zu zersetzen, verwandelt durch seinen frei werdenden Sauerstoff das in der Legirung befindliche Kupfer oder die sonstigen unedlen Metalle in Oxyd, und bildet mit diesem in Verbindung mit dem Kali eine Schlacke, welche auf dem entkupferten Silber schwimmt, und nach dem Erstarren desselben sich leicht davon trennen lässt. —

Mit Vortheil kann das Verpuffen nur bei Legirungen angewendet werden, deren Feinhalt nicht unter 10 Loth, und deren Gehalt an Gold nicht über 6 Grän in der Mark beträgt, weil im ersten Falle wegen der grossen Menge Salpeters, welche zugesetzt werden muss, nicht leicht ein Tiegel dem Ungestüm desselben im Momente der Verpuffung widersteht, sondern zerspringt, und das Silber sammt der Schlacke durchlaufen lässt, wodurch wegen der stattfindenden Berührung mit der Kohle theils die Operation unnütz gemacht wird, theils auch ein nicht unbedeutender Silberverlust zu befürchten ist. Im zweiten Falle, wenn nämlich die Legirung über 6 Grän Gold hält, läuft man bei dem geringsten Unfalle Gefahr, eine goldhaltige Schlacke zu erhalten, wodurch der ganze Vortheil verloren ginge. Legirungen unter 10 Loth Feinhalt müssten zweimal verpufft werden, nämlich das erste Mal mit verhältnissmässig weniger Salpeter, um sie hochhaltiger zu machen, und erst das zweite Mal um sie fein zu machen; allein dieses ist zu umständlich und kostspielig, daher sich das Verpuffen für solche Legirungen nicht eignet. Ueberhaupt geht die Operation leichter und sicherer und ist auch mit geringern Kosten verbunden, je hochhaltiger die Legirung ist; denn man kann mehr

auf einmal einsetzen, erspart daher Tiegel, braucht weniger Salpeter, erhält weniger Schlacke und dadurch weniger Nacharbeit, und die Tiegel halten sicherer. —

Der Grad der Feinheit des verpufften Silbers hängt übrigens nur von dem richtigen Verfahren bei der ganzen Operation ab, und es hat darauf der Gehalt, vorausgesetzt, dass er über 10 Loth ist, keinen Einfluss; denn es wird 11löthiges Silber eben so fein als 13 oder 14löthiges. Ein Gehalt an Blei, Zink oder Zinn wirkt durchaus nicht schädlich ein, sondern diese Metalle werden so gut wie das Kupfer oxydirt und verschlackt.

Die Menge des anzuwendenden Salpeters bestimmt sich nach dem Kupfergehalte der Legirung, worunter auch der Gehalt an andern unedlen Metallen verstanden wird. Diese berechnet sich jedoch nicht genau nach den stöchiometrischen Verhältnissen, wie überhaupt selten bei chemischen Prozessen auf trocknem Wege. Nach den stöchiometrischen Verhältnissen nämlich, da

100 Salpeter = {46,64 Kali, 53,36 Salpetersäure,

100 Salpetersäure = {26,00 Stickstoff, 74,00 Sauerstoff,

daher 100 Salpeter = 39,48 Sauerstoff,

100 Kupfer aber 25 Sauerstoff fordern, sollten auf 100 Th. Kupfer 63,3 Th. Salpeter zugesetzt werden; allein die Erfahrung hat gezeigt, dass das Verhältniss von 48 Th. Salpeter auf 100 Th. Kupfer das Beste und Vortheilhafteste sei, weil dabei das Silber den höchsten Grad der Feinheit erhält, der durch das Verpuffen erreicht werden kann, und verhältnissmässig am wenigsten Silber oxydirt wird. Nimmt man mehr Salpeter, so fällt nicht nur der Gehalt des Silbers nicht feiner aus, sondern die Folge davon ist nur, dass mehr Silber oxydirt wird und in die Schlacke kömmt; nimmt man weniger Salpeter, so fällt der Gehalt des Silbers niedriger aus, weil ihm weniger Kupfer entzogen wird.

Zur Verständigung muss nun erwähnt werden, dass durch den Salpeter ausser dem Kupfer immer auch eine nicht unbeträchtliche Menge Silber oxydirt und verschlackt wird; ich sage nicht unbeträchtlich, denn sie beträgt bei dem richtigen Ver-

davon zu trennen; lässt man im Gegentheile den Tiegel zu kalt werden, so wird die Schlacke zu hart, und ist dann ebenfalls sehr schwer vom Silber zu trennen, bei gehöriger Temperatur hingegen lösen sich die Schlacken rein ab.

Die Silberkönige, welche man erhält, haben den schon angeführten Feinhalt, sind vollkommen geschmeidig, und können daher sogleich zu jedem beliebigen Zwecke benützt werden; die Schlacken hingegen unterliegen einer weitern Behandlung. Man lässt sie einige Tage an der freien Luft liegen; das Kali an der Oberfläche zerfliesst dadurch und bewirkt, dass sie sich leichter von den Scherben ablösen; dann reinigt man diese, trocknet die Schlacken, stösst sie in einem Mörser mit Kohlen so fein als möglich, vermengt das Gestossene mit einem Drittheil Kochsalz und schmelzt es bei guter Hitze. Dadurch wird alles Oxyd reducirt und man gewinnt nicht nur alles Silber, welches sich in den Schlacken befand, sondern auch den grössten Theil des in der Legirung enthaltenen Kupfers. Das Schmelzproduct ist 4 bis 5 löthiges Silber, welches in Münzstädten als willkommene Lega zu niederhaltigen Sorten verwerthet werden kann.

---

mit der treffenden Menge Salpeter vermengt. Bevor man es aber einträgt, lässt man den Tiegel im Ofen gut rothglühend werden, und untersucht ihn, ob er unversehrt geblieben ist; denn wenn ein Tiegel einmal diesen Hitzgrad erreicht hat ohne zu zerspringen, dann kann man sicher sein, dass er aushält. Wenn nun das Metall mit dem Salpeter eingetragen ist, bedeckt man den Tiegel sorgfältig, damit ja keine Kohle hinein fällt, ein Zufall der durchaus vermieden werden muss; dann lässt man den Ofen ziehen und deckt den Tiegel nicht früher ab, als bis die Verpuffung vorüber ist. Man erkennt dieses, wenn in dem Tiegel kein Geräusch mehr gehört wird, und auch keine hell leuchtenden Flammen mehr von demselben ausströmen; die Zersetzung des Salpeters verursacht nämlich ein sehr vernehmbares Getöse und Prasseln in dem Tiegel, und ein Theil des dabei entwickelten Sauerstoffgases entweicht unter dem Dekkel und erzeugt durch den Zutritt zur Kohle eine blendende Flamme. — Wenn nun diese beiden Erscheinungen vorüber sind, was bei Massen von 50 bis 60 Mark nach 20 bis 25 Minuten, bei kleinern nach 15 bis 20 Minuten statt findet, so deckt man den Tiegel ab, um zu sehen, ob derselbe aus dem Feuer genommen werden dürfe, oder ob er noch Hitze nöthig habe. Erscheint die Schlacke an der Oberfläche eben und geflossen, so kann die Operation als vollendet und gelungen angesehen werden; man hat dann nur noch die Masse mit einer eisernen Spitze wohl durcheinander zu rühren, und wenn alles vollkommen flüssig gefunden wird, den Tiegel aus dem Ofen zu heben; — erscheint aber die Oberfläche der Schlacke hökerig, oder fühlt man bei dem Rühren noch feste Körper, so muss der Tiegel noch im Feuer bleiben; denn in diesem Falle ist die Schlacke noch nicht ganz flüssig, und die Silberabsonderung hat noch nicht vollständig statt gefunden, daher man sich wohl hüten muss, den Tiegel zu früh aus dem Feuer zu nehmen. Man lässt nun das Ganze so weit erkalten, dass das Silber gänzlich erstarrt, die Schlacke hingegen noch weich ist, dann zerschlägt man den Tiegel, und reinigt den Silberkönig von der Schlacke. Es liegt sehr viel daran, dass der Tiegel zur rechten Zeit zerschlagen wird; denn geschieht dieses zu früh, so dass das Silber noch flüssig ist, so läuft dieses unter die Schlacke, und ist dann nur durch nochmaliges Schmelz-

nachher 0,314 Gr. wogen. Diess macht die Gegenwart von Eisen in demselben wahrscheinlich. 0,311 Gr. des schwarzen Pulvers mit siedender Salpetersäure behandelt, hinterliessen 0,249 Gr. sehr feinzertheiltes Platin; die Säure hatte blos Eisenoxyd aufgenommen. Hiernach würde die Menge des Eisens in den Präparate etwa $\frac{1}{5}$ betragen, und es dürfte die Feuererscheinnng blos von der Verbrennung eines Theiles dieses Eisengehaltes herrühren. Indessen suchte Boussingault sich noch direkt von der Abwesenheit des Wasserstoffs zu überzeugen. 2,687 Gr. der Substanz wurden mit Kupferoxyd verbrannt, der gefundene Wasserstoffgehalt betrug nicht über $\frac{1}{100}$ und möchte wohl von der unvollkommenen Austrocknung herzuleiten sein. Wird eine Legirung von Platin und Zink mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so erhält man ebenfalls ein entzündliches Pulver, welches Descotils für feinzertheiltes Platin hielt. Der Verf. hat sich überzeugt, dass dasselbe eine Verbindung von Platin mit Zink ist.

Ann. d. chim. et de phys. Aout 1833. 441.

---

2) *Unterscheidung einiger organischen Säuren.*

H. Rose hat eine ganz einfache Methode zur Unterscheidung der Weinsteinsäure, Traubensäure, Citronensäure und Aepfelsäure in ihrem freien Zustande angegeben, welche sich auf das Verhalten dieser Säure zu Kalkwasser gründet. Man löst die zu untersuchende Säure in möglichst wenig Wasser auf, und setzt klares, möglichst concentrirtes Kalkwasser im Ueberschuss hinzu. Weinsteinsäure und Traubensäure geben damit in der Kälte einen Niederschlag; der, welcher durch Weinsteinsäure entsteht, löst sich in einer geringen Menge Salmiaklösung vollständig auf, der durch Traubensäure entstandene hingegen ist darin beinahe unlöslich. Auch kann man beide durch ihr Verhalten gegen Gipslösung unterscheiden, in welcher die Auflösung der Traubensäure nach einiger Zeit einen Niederschlag giebt, während die Weinsteinsäure dadurch nicht getrübt wird.

Citronensäure giebt in der Kälte keinen Niederschlag mit Kalkwasser, nur bei sehr concentrirter Auflösung erfolgt eine

geringe Trübung. Beim Kochen aber trübt sich die Mischung sehr stark und setzt einen bedeutenden Niederschlag ab, der bei sehr geringer Menge der Säure sich nach dem Erkalten wieder auflöst. Aepfelsäure giebt weder in der Kälte noch beim Kochen einen Niederschlag mit Kalkwasser.

Poggend. Annalen Bd. XXXI. No. 14.

---

3) *Ersetzung der Hausenblase beim Klären.*

In den meisten Fällen kann nach J. C. Leuchs Versuchen die Hausenblase mit grosser Ersparniss an Kosten beim Klären durch den Papiererteig ersetzt werden. Man nimmt denselben in dem Zustande in dem er vor dem Schöpfen des Papiers ist, lässt das Wasser durch einen Seiher oder durch ein Sieb grösstentheils ablaufen, setzt frisches Wasser hinzu, wäscht ihn mit diesem aus und rührt ihn dann in die zu klärende Flüssigkeit. Die faserigen Theile desselben nehmen die trübmachenden Theile der Flüssigkeit mit sich, indem sie sich zu Boden setzen. Dieses Mittel kostet nur so viel Kreuzer, als die Hausenblase Gulden. Man kann die Papiermasse auch zugleich mit Hausenblase anwenden, indem man $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ so viel Hausenblase als sonst nimmt, mit dem Absud derselben den Papierteig anrührt, und die Mischung dann zum Klären anwendet. Den Papierteig erhält man am besten aus den Papiermühlen. Doch kann man ihn sich auch aus Druck- oder Fliesspapier bereiten, wenn man dasselbe so fein als möglich zerreisst und in Wasser vertheilt. Doch wirkt dieses nicht so gut, da die Vertheilung nicht so vollkommen ist, wie in der noch nicht geschöpften Papiermasse.

Allg. polytechn. Zeitung 23. Jan. 1834.

---

4) *Wasserglas.*

Nach Buchner bereitet man dasselbe im pharmaceut. Institute zu München ganz einfach durch Zusammenschmelzen von 100 Th. Quarzpulver mit 60 Th. halbraffinirtem Weinstein; das erhaltene Glas wird dann gepulvert, in kochendem Wasser aufgelöst und die Auflösung zur Syrupsdicke abgedampft.

Buchner's Repert. XLVI. S. 10.

---

5) Ueber Platinmohr und Eupion,

von

J. W. Doebereiner *).

Ich finde, dass mein Oxyrrophon, der Platinmohr, nicht blos die Ameisensäure, sondern auch die Oxalsäure in Kohlensäure, und selbst die ameisensauren und oxalsauren Salze in kohlensaure Salze verwandelt. Auf Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure und Succinsäure wirkt er nicht.

Das Eupion ist eine vortreffliche thermoskopische Substanz: ich habe mir 2 Eupionthermometer dargestellt; sie sind weit empfindlicher und sicherer als die Alkoholthermometer. Das Eupion enthält aber so viel Luft, dass man die damit verfertigten Thermometer nicht hermetisch verschliessen darf, weil sich sonst beim Abkühlen Luft entwickelt und dadurch die Eupionsäule zerrissen wird.

6) Notiz über das Eupion.

In dem zweiten Jahresberichte des Vereins studirender Pharmaceuten an der königl. Universität zu München ist angegeben (vergl. Buchner's Repertorium XLVI. 402.), dass Herr Klein über Bereitung von *Eupion* oder einem diesem ähnlichen Oele, aus weissem Steinöl mittelst concentrirter Schwefelsäure gesprochen habe. Von dem sonst schwierig zu entfernenden Geruch der schwefeligen Säure befreiete er das Eupion, indem er es unter einer Glasglocke neben einer Schale mit Ammoniak aufstellte. Da das Eupion indess von Alkali nicht afficirt wird, so dürfte es wohl praktischere Methoden dazu geben. Darstellungsmethode und Eigenschaften dieses angeblichen Eupions sind nicht angegeben; es wird blos bemerkt, dass es zur Aufbewahrung von Kalium sich vollkommen eigne. Das glauben wir gern, Jedermann sieht aber, dass hier blos von gereinigtem Steinöl, keineswegs aber von Eupion die Rede sein könne. (Vgl. N. *Jahrb. d. Ch. u. Ph.* Bd. IX. S. 19 ff.)

*) Aus einem Schreiben des Hrn. Verf. v. 5. März 1834.

7) *Verbrennung des Eisens in atmosphärischer Luft.*

Am 24. Febr. d. J. las Hr. d'Arcet in der Sitzung der Pariser Akademie folgende Note:

„Herr Bierley hat mir von London geschrieben, dass, wenn man eine zum Hellrothglühen (rouge blanc) erhitzte Eisenstange dem Winde eines kräftigen Schmiede-Blasebalgs entgegenhält, hierdurch das Eisen nicht abgekühlt werde, sondern im Gegentheil lebhaft brenne, unter Ausprühen glänzender Funken nach allen Seiten, wie beim Verbrennen des Eisens in reinem Sauerstoffgase. Ich habe diesen Versuch wiederholt und er ist vollständig gelungen."

„Die Temperatur des Eisens minderte sich nicht, sie wuchs vielmehr unter dem Einflusse des reissenden Windes, der aus dem Blasebalg hervorströmte; das gebildete Oxyd schmolz und floss leicht ab, und das beständig davon entblöste Eisen fuhr fort mit Lebhaftigkeit zu brennen. Das bei dieser Operation gebildete Oxyd ist sehr magnetisch."

„Um diesen Versuch zu vereinfachen und die Wiederholung desselben bequemer zu machen, nahm ich einen Eisenstab von ungefähr 1 Decimeter Länge und 12 Mill. Durchmesser; an das eine durchbohrte Ende desselben befestigte ich einen Eisendraht von 1½ Decim. Länge, an diesen ein Seil und, nachdem der Eisenstab glühend gemacht worden, liess ich ihn rund herum drehen, wie eine Schleuder. Die Verbrennung des Eisens ging dabei vollkommen von Statten; nach Maassgabe seiner Bildung wurde das glühende Oxyd weit hinweggeworfen und die Erscheinung gewährte denselben Anblick, wie die unter dem Namen der *Feuersonnen* bekannten Feuerwerke."

„Diese Thatsache," bemerkte Herr d'Arcet schlüsslich, wird für die Geologen ein neuer Grund sein, daran zu zweifeln, dass das gediegene Eisen und vielleicht selbst die Meteorsteine eine hohe Temperatur besessen hätten in dem Momente, wo sie mit reissender Schnelligkeit unsere Atmosphäre durchschnitten." (*L'Institut* No. 42. S. 71.)

8) *Römischer Mörtel in Belgien.*

Herr Cauchy übersandte der Brüsseler Akademie in ihrer Sitzung am 1ten Febr. d. J. folgende Note:

„Die Septaria oder die römischen Mörtelsteine, von denen ich die Akademie in ihren Sitzungen am 4ten Febr. und am 13ten Oct. 1832 zu unterhalten die Ehre hatte, werden gegenwärtig zu Antwerpen im Grossen bearbeitet durch Hrn. Delangle, dem es gelungen ist, mit diesem Erzeugniss unseres Bodens den Stoff zu bereiten, der sich so ganz vorzüglich eignet zu Wasserbauwerken, und um den das Continent lange Zeit England beneidet hat. Eine durch Decret des Hrn. Ministers des Innern niedergesetzte Commission, zu welcher auch ich gehörte, hat neuerdings die Eigenschaften dieses kostbaren Mörtels geprüft, und an demselben alle jene Eigenschaften erkannt, welche den römischen Mörtel der Engländer charakterisiren. (*L'Institut* No. 41. S. 62.)

Organische Chemie.

I.

Das Mercaptan, nebst Bemerkungen über einige andere neue Erzeugnisse der Wirkung schwefelweinsaurer Salze, wie auch des schweren Weinöls auf Sulphurete,

von

Wilhelm Christoph Zeise*),
Professor der Chemie an der Universität zu Kopenhagen.

Der ölartige Körper, den ich vor einigen Jahren unter dem Namen: *Säure in dem rothwerdenden Salze*, zu beschreiben Gelegenheit hatte **), stellt eine Verbindung von Schwefel mit Kohlenstoff und Wasserstoff (Brint) dar; und wenn wir auch einer vollkommen entsprechenden Sauerstoff-(Ilt-) Verbindung ermangelten, so schien es doch (wie man auch die Anordnung der Elemente $H^2 CS^3$ darin sich denken mochte), als habe man Grund, den Schwefel in dieser Verbindung als vicariirend für den Sauerstoff zu betrachten.

*) Uebersetzung der von dem Herrn Verfasser für unsere Zeitschrift gefälligst eingesandten dänischen Urschrift: *Mercaptanet, med Bemaerkninger over nogle andre nye Producter af Svovelvinsyre Saltene, som og af den tunge Vinolie, ved Sulfureter.* Af William Christopher Zeise, Professor i Chemien ved Universitetet i Kjöbenhavn. (*Saertskilt aftrykt af det Kongelige danske Videnskabers Selskabs Skrifter.*) Kjöbenhavn, 1834. Tryket in det Poppske Bogtrykkerie. (70 S. in 4.)

**) Meine Abhandlung *über die Wirkungen zwischen Schwefelkohlenstoff und Ammoniak* u. s. w. s. in den *Kgl. Danske Videnskab. Selskabs Naturvidenskab. og mathem. Afhdl.* Th. II. S. 107. (*Jahrb. d. Ch. u. Ph.* 1824. Bd. XI. S. 98 — 118 u. 170 — 220.)

Mit Hinsicht auf den Parallelismus zwischen den Verbindungen des Sauerstoffs und des Schwefels mit den Metallen, war hierbei schon damals der Gedanke natürlich, dass es wahrscheinlicherweise gleichfalls eine zahlreiche Menge von, den Verbindungen des Sauerstoffes mit diesen Stoffen entsprechenden, Verbindungen des Schwefels mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff (Kohlbrint) geben werde, und dass die Kenntniss solcher möglichen Verbindungen zur Erläuterung der Zusammensetzungsweise der sauerstoffhaltigen, sogenannten organischen Verbindungen werde dienen können. Einige Erscheinungen, welche ich späterhin bei schwefelreichen Naturerzeugnissen, dem *Teufelsdreocköl* und dem *Knoblauchsöl* wahrnahm, (wovon bei einer andern Gelegenheit) gab mir eine neue und nähere Veranlassung, eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand zu beginnen.

Nachdem ich hierbei, ohne deutliche Erfolge, verschiedene Schwefelmetalle in successive Wechselwirkung zu bringen gesucht hatte mit Chlorwasserstoffäther (Chlorbrintäther), Chloräther, dem schweren Salzäther, oder, nach Döbereiner *), mit einer Verbindung von Salzsäure und Weingeist, oder mit einer Mischung von Schwefelsäure und Weingeist, oder mit Aether-Rückstand, versuchte ich endlich glücklicherweise das *schwere* oder *schwefelhaltige Weinöl.*

Die allgemeine Vorstellung über diesen Stoff, als schwefelsaurer Kohlenwasserstoff mit Wasser, sammt der Leichtigkeit, womit es sich unter gewissen Umständen zersetzt, liess hier die gewünschte Wirkung stark vermuthen; auch zeigte diese sich alsbald, als ich das Oel mit einer wässerigen Auflösung von gesättigtem Schwefelkalium behandelte, in so ferne dabei nämlich, *ohne Schwefelwasserstoff-Entwickelung,* ein Kalisalz und ein neues schwefelreiches Oel sich bilden. Späterhin fand ich, dass die schwefelweinsauren Salze sich im Wesentlichen eben so verhalten; und bei nachheriger Anwendung von auflöslichen Sulphureten in verschiedenen Graden der Schwefelung, wie auch von Hydrosulfureten, erhielt ich zum Theile noch mehrere verschiedenartige Schwefelverbindungen.

Diese Untersuchung hat sich solchergestalt ziemlich be-

*) *N. Jahrb. d. Ch. u. Ph.* 1831. I. 377.

bedeutend verzweigt; auch ist es mir noch nicht gelungen, dieselbe nach allen ihren Theilen so klar zu beleuchten, wie ich hoffe, dass es mir gelingen wird. Ausführlich habe ich bis jetzt die neue Schwefelverbindung untersucht, welche vorzüglich bei der Wechselwirkung zwischen Hydrosulfureten und schwefelweinsauren Salzen sich bildet und, unter andern vermöge ihres Verhaltens zu gewissen Metalloxyden und Chloriden, vorzugsweise Aufmerksamkeit zu verdienen scheint. Dieser Stoff, für welchen ich, aus Gründen, wovon nachher, den Namen *Mercaptan* gewählt habe, ist dieses Mal mein Hauptgegenstand. Was die Wirkung zwischen Sulphureten und schwerem Weinöl oder schwefelweinsauren Salzen im Allgemeinen und die verschiedenen anderen neuen Erzeugnisse derselben anlangt, werde ich hier zum Theil lediglich beiläufig berühren in Hinsicht auf das Mercaptan, indem ich mir das Ausführlichere für eine andere Abhandlung vorbehalte.

---

§. 1.

Uebersicht der Wirkungen schwefelweinsaurer Salze und des schweren Weinöls auf verschiedene Sulphurete.

Setzt man einer starken Auflösung von gesättigtem Schwefelkalium ($K\ S^5$) oder von Dreifach-Schwefelkalium (Kalium Trisulphurets $K\ S^3$) in Weingeist eine hinreichende Menge schweren Weinöls zu, so erhält man, nach Verlauf einiger Minuten, eine neutrale Flüssigkeit, woraus sich alsbald eine grosse Menge schwefelweinsauren Kali's scheidet, welches, bei Anwendung des gesättigten Sulphurets mit vielem Schwefel gemengt ist, bei Anwendung des Trisulphurets hingegen ohne diese Einmengung erscheint. Die abgeschiedene Flüssigkeit enthält ein schwefelreiches Oel, welches einen höchst unangenehmen und lange haftenden lauchartigen Geruch und eine schwach gelbliche Farbe besitzt, schwerer ist als Wasser, für sich nur schwierig ohne Zersetzung sich destilliren lässt und selbst bei Destillation mit Wasser nur langsam übergeht, mit Weingeist eine Auflösung liefert, die auf Zusatz einer weingeistigen Bleizucker-Lösung klar und ungefärbt bleibt, mit einer Auflösung von Kalihydrat in fast wasserfreiem Weingeist eine Flüssigkeit liefert, welche wenigstens lange Zeit hingestellt werden kann, ohne etwas abzusetzen; mit einer Auflösung von Kali-

hydrat in wässerigem Weingeist hingegen eine Flüssigkeit giebt, welche nach Verlauf von ungefähr 48 Stunden eine sehr bedeutende Menge unterschwefeligsauren Kali's ($KO + S^2 O^2$) absetzt. Für diesen Körper habe ich den Namen *Thialöl* gewählt.

Dieser Stoff bildet sich auch bei der Anwendung einer wässerigen Sulphuret-Lösung, nur muss man die Mischung unter diesen Umständen etwas schütteln, um vollständig die gegenseitige Zerlegung zu bewerkstelligen. Das neue Oel sammelt sich hierbei zum grössten Theil unter der wässerigen neutralen Auflösung des schwefelweinsauren Kali's an.

War vom schweren Weinöle weniger zugesetzt worden, als zur vollständigen Zerlegung des Sulphurets erforderlich: so liefert die abgegossene Flüssigkeit, wenn sie erwärmt wird, einen neuen Antheil eines Oels, welches in jeder Beziehung ident zu sein scheint mit dem zuerst erhaltenen, und das schwefelweinsaure Kali hat sich nunmehr in *neutrales schwefelsaures* Kali umgewandelt.

Uebereinstimmend hiermit erhält man dasselbe Oel, sammt schwefelsaurem Kali, wenn man geradezu schwefelweinsaures Kali anwendet und die Mischung erwärmt. Bewirkt man diese Erhitzung in einem Destillirapparate, so lässt sich das Oel zugleich mit Wasser übertreiben, und in dieser Weise befreien von dem Schwefel, welcher sich ausscheidet, wenn gesättigtes Schwefelkalium dazu angewandt wird.

Nur in den Fällen, wo das Thialöl unter Erhitzung gebildet wird, werden Spuren von Schwefelwasserstoff (Schwefelbrint) wahrgenommen, aber selbst dann nur in so geringem Maasse, dass die Entstehung desselben lediglich zufälligen Umständen zugeschrieben werden kann. Vom anhängenden Wasser kann das Thialöl durch Hinstellen in einen luftleeren Raum über Kalihydrat befreiet werden. Einer Analyse zufolge scheint es, ausser Wasserstoff, Kohlenstoff und Schwefel, auch Sauerstoff zu enthalten, aber ich bin noch etwas ungewiss, ob es nicht ein Gemenge von mehreren Stoffen ist*).

*) Bemerkt zu werden verdient, dass unterschwefligsaures Kali bei Destillation mit schwefelweinsaurem Kali ein Oel liefert, welches dem Thialöle wenigstens in hohem Grade ähnlich ist. Dasselbe findet bei Anwendung einer Auflösung von Schwefelbaryum Statt, der noch

§. 2.

Erwärmt man ein Gemenge von *einfach Schwefelbaryum* (Ba S) und von *neutralem schwefelweinsauren Baryt* in einem Destillir-Apparate, so fängt die Flüssigkeit bei ungefähr 60° C. an unklar zu werden; bei fortgesetzter und etwas verstärkter Erwärmung verwandelt sie sich bald in einen weissen, ziemlich dicken Brei, und eine bedeutende Menge von Schaum erhebt sich auf die Oberfläche, und nunmehr geht, zugleich mit mehr oder weniger Wasser, ein wasserklarer, dünnflüssiger, auf dem mit fortgeführten Wasser schwimmender Körper in grosser Menge über.

Hat man dabei das Sulfuret und das schwefelweinsaure Salz in dem Verhältnisse gleicher Mengen ihres Baryumgehalts oder gleicher Aequivalente angewandt, so bleibt, nach vollendeter Wirkung, fast reiner schwefelsaurer Baryt zurück. Fast aller Aether ist übergegangen, bevor die Temperatur 100° erreicht. Luft-Entwickelung findet dabei zu keiner Zeit in dem Grade Statt, dass etwas davon aufgefangen werden könnte. Nur beim Einbringen eines Streifens mit Bleiauflösung befeuchteten Papiers in die tubulirte Vorlage bemerkt man während der Destillation Spuren von Schwefelwasserstoff; und der ätherartige Körper sowohl, als auch das mit übergeführte Wasser enthalten (selbst wenn man die Destillation bis zur Trockne fortsetzt) nicht so grosse Mengen von Schwefelwasserstoff, dass man dessen Bildung mit Sicherheit als wesentlich betrachten könnte. Auch zeigt sich durchaus keine deutliche Spur von schwefeliger Säure.

Wendet man schwefelweinsaures Kali, oder schwefelweinsauren Kalk anstatt des Barytsalzes an, so verhält sich alles (mutatis mutandis hinsichtlich des Rückstandes) wie zuvor angegeben; das Kalksalz bewirkt jedoch selbst bei gewöhnlicher Temperatur schon Trübung, versteht sich durch Bildung von Schwefelcalcium. Ebenso habe ich auch alle Ursache, anzunehmen, dass Einfach-Schwefel-Kalium und - Natrium dieselbe Wirkung hervorbringen.

eben so viel Schwefel zugesetzt worden, als das einfache Sulfuret selbst enthält; im letztern Falle werden aber ausserdem noch zwei der anderen Schwefelverbindungen, wovon in der Folge, in bedeutender Menge erzeugt.

Aber, wenigstens in Hinsicht auf Ausbeute an Aether, ist es keineswegs gleichgültig, ob man stärkere oder schwächere Lösungen dabei anwendet. Die grösste Menge erhält man bei Anwendung von krystallisirtem Schwefelbaryum und einer gesättigten Auflösung des Barytsalzes, oder umgekehrt; während hingegen beinahe gar kein Aether sich ausscheidet (obwohl das wässerige Destillat stark darnach riecht), wenn die Auflösungen mit 5 bis 6 mal mehr Wasser, als in gewöhnlicher Temperatur dazu erforderlich, bereitet waren. Wie es scheint, so ist der Grund davon blos darin zu suchen, dass der gebildete Aether in der grossen Menge von Wasser aufgelöst bleibt. — Ich bezeichne jenes ätherische Produkt hier mit den Worten: *Aether vom Einfach-Schwefelbaryum.*

§. 3.

Von Schwefelwasserstoff gereinigt durch Schütteln mit ungefähr einem gleichen Maasse Wasser, und hierauf vom Wasser befreiet durch Hinstellen mit gröblich zerstossenem Chlorçalcium (wovon er nichts auflöst), hat dieser Aether unter anderen folgende Eigenschaften.

Der im hohen Grade durchdringende Geruch desselben ist wohl ebenfalls lauchartig, aber sehr verschieden von dem des Thialöls. Er hat einen nicht unangenehmen, süsslichen, ätherischen Geschmack. Er lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit theils schwefelblauer, theils feuerrother Flamme, unter Verbreitung eines starken Geruchs nach schwefeliger Säure. Das specifische Gewicht ist etwas wechselnd, aber gewöhnlich doch sehr nahe = 0,846 bei 18° C. In wenig Weingeist gelöst, giebt er mit einer concentrirten Lösung von Bleizucker in Weingeist einen citronengelben, krystallinischen Niederschlag, der gemeiniglich wieder sich auflöst beim Zusatze von mehr Weingeist, und ganz besonders von Bleiauflösung im Ueberschuss, aber dann oft aufs Neue wieder sich ausscheidet, in Form deutlicher, ungemein stark seidenglänzender, gelber Krystalle. Sind die Auflösungen bis zu einem gewissen Grade verdünnt, so zeigt sich durchaus gar keine Veränderung. Vom eigentlichen Aether wird er in jedem Verhältniss aufgenommen, vom Wasser aber nur in sehr geringer Menge, obschon es sowohl Geruch, als

Geschmack annimmt, welche beiderseits denen jenes Aethers wenigstens sehr ähnlich sind. Gegen Probefarben ist sein Verhalten, sowohl an sich, als im aufgelösten Zustande vollkommen neutral.

Mit Wasser der Destillation unterworfen, geht beinahe Alles und fast durchaus sehr leicht über; auch erhält man das Produkt unverändert wieder. Schon bei dieser Destillation kann man indess einige Verschiedenheiten wahrnehmen in Hinsicht auf die Leichtigkeit der Verdampfung im Anfang und gegen das Ende der Operation. Wird der wasserfreie Aether für sich destillirt, so ist dieser Unterschied so gross, dass die Flüssigkeit anfangs zwischen 70° bis 80° C. zu kochen beginnt, gegen Ende hingegen bedeutend mehr als 100° C. dazu erfordert.

Stellt man diese Destillation in der Weise an, dass man, gesondert, zuerst den Antheil sammelt, welcher bei einer Wärme unter 80° übergehet, hierauf den, innerhalb einer, fortwährend langsam erhöheten, 100° C. nicht übersteigenden Temperatur erhaltenen, und nunmehr den Rest, oder auch die Destillation dann einstellt: so kann man unter anderen Verschiedenheiten dieser einzelnen Portionen, besonders den wahrnehmen, dass die erste, welche stets die geringste ist, jenen citrongelben, krystallinischen Blei-Niederschlag in sehr grosser Menge liefert, die andere selbst unter den günstigsten Umständen nur sehr geringe Mengen, und die dritte, jederzeit die grösste Portion, unter keinen Umständen auch nur die geringste Spur davon ausgiebt.

Durch vorsichtig wiederholte Destillationen können die beiden ersten Portionen noch fernerweit dermaassen zerlegt werden, dass man zuletzt ein Fluidum erhält, welches leicht und vollständig überdestillirt in einer Wärme zwischen 60° bis 70° C.

Die Menge dieses leicht verdampfbaren, bleifällenden Antheiles des ursprünglichen ätherischen Produktes fällt etwas verschieden aus nach gewissen geringfügigen Umständen bei der Destillation des dazu verwandten Gemenges; enthielt das schwefelweinsaure Salz keinen Ueberschuss von Säure, so beläuft sie sich höchstens auf $1/_{12}$.

§. 4.

Erst wenn man jenen Grad der Scheidung durch die Destillation erreicht hat, kann man recht deutlich den Unterschied

des Geruches wahrnehmen. Er ist indess lauchartig und durchdringend bei beiden Theilen, und schwer ist dieser Unterschied in anderer Weise zu beschreiben, als dass der leichter verdampfbare Theil einen stärkern und gleichsam mehr ätherischen Geruch besitzt. Dasselbe gilt vom Geschmack. Selbst der minder leicht verdampfbare Theil entzündet sich leicht und verbreitet einen starken Geruch nach schwefeliger Säure; aber es ist sehr merklich mehr Roth in seiner Flamme wahrnehmbar, als in der des andern. Der eine, der leicht verdampfbare, Stoff scheint im Wasser bedeutend weniger löslich zu sein, als der andere. Beide verhalten sich indifferent gegen Probefarben, sowohl für sich, als in ihrer Auflösung.

Was die übrigen chemischen Verschiedenheiten anlangt, so verdient hier vorzüglich bemerkt zu werden, dass der leichter verdampfbare, bleifällende Theil *rothes Quecksilberoxyd, unter heftiger Wärme-Entwickelung, mit Zischen und Sieden, fast augenblicklich in eine weisse krystallinische fettglänzende Masse verwandelt*, während hingegen der andere Theil nicht im mindesten einwirkt auf jenes Oxyd; und dass jener Theil Kalium, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, unter starker Wärme-Entwickelung und mit gewaltigem Brausen in einen weissen salzartigen Körper verwandelt, der mit Wasser oder Weingeist rasch Auflösungen giebt, welche mit Bleisalzen jenen citrongelben, mit Quecksilberchlorid aber einen weissen Körper liefert, welcher im Wesentlichen dieselbe Beschaffenheit besitzt, wie der mit Oxyd erzeugte — während hingegen der nicht bleifällende Theil, mindestens bei gewöhnlicher Temperatur, wenig oder gar keine Wirkung auf Kalium äussert.

§. 5.

Nimmt man zu der §. 3 beschriebenen Operation, anstatt des Einfach-Schwefel-Baryums das Zwiesulphuret, d. h. eine concentrirte Lösung vom erstern, worin gehörigermaassen noch eben so viel Schwefel aufgelöst worden, als die Lösung bereits zuvor enthielt: so geht zuerst, bei mässiger Wärme, ein ätherartiger, auf dem Wasser schwimmender Körper über, welcher, im Ganzen genommen, sich jenem Aether sehr ähnlich verhält, den man mit dem Einfach-Schwefel-Ba-

ryum erhält; indess unterscheidet er sich davon unter anderen doch dadurch, dass er noch etwas reicher an dem bleifällenden und quecksilberbindenden Bestandtheil ist, als dieser. Späterhin geht ein weit schwerer verdampfbarer, ölartiger Körper über, welcher grösstentheils unter dem mit übergeführten Wasser sich ansammelt; dieser gleicht, mindestens dem Geruch und anderen äusseren Eigenschaften nach, dem oben beschriebenen *Thialöl* so sehr, dass er, wie schon berührt, wahrscheinlicherweise im Wesentlichen dieselbe Schwefelverbindung ist.

§. 6.

Als ich, bei Bereitung des Aethers aus dem ersten Sulphurete, meine Aufmerksamkeit auf die Umstände richtete, welche möglicherweise von Einfluss sein konnten auf die etwas wechselnde Menge des quecksilberbindenden Bestandtheils in demselben, bemerkte ich, dass diese Menge etwas grösser war als gewöhnlich in einer Portion jenes Aethers, die ich von einem mit freier Säure verunreinigten Salz erhalten hatte. In Uebereinstimmung hiermit eilte ich, einen Versuch mit Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum zu machen, in der Hoffnung, dabei einen Aether zu erhalten, welcher einzig aus jenem, mich vorzüglich interessirenden Stoffe bestände. Diese Vermuthung bewährte sich auch in so fern, als ich denselben nunmehr in unvergleichlich grösserer Menge erhielt.

Mercaptan.

§. 7.

Diesen Stoff anlangend, will ich anticipiren, dass er eine erbindung ist von 4 MG. Kohlenstoff, 12 MG. Wasserstoff und MG. Schwefel; und dass die mit dem Quecksilberoxyd erzeugte Verbindung desselben aus 1 MG. Metall, 4 MG. Kohlenstoff, 10 MG. Wasserstoff und 2 MG. Schwefel besteht. Der orstellung gemäss, dass das Metall in dieser Verbindung, leichwie in den Cyansulphureten, das eine Glied ausmacht, und $C^4 H^{10} S^2$ das andere, und dass folglich jener ätherische Körer $C^4 H^{10} S^2 + H^2$ sei, nenne ich jenen vom Quecksilber

wenigstens im Anfange, für freien Luftausgang Sorge zu tragen.

Nach einiger Erwärmung wird das Salz alsbald aufgelöst und bei ebenmässig steigender Wärme beginnt hierauf nach und nach mehr und mehr schwefelsaures Salz sich zu bilden; die Masse treibt nun eine bedeutende Menge Schaum empor, und bei wohlgeleiteter Erwärmung geht der grösste Theil des Aethers im Verlaufe von ungefähr 4 bis 6 Stunden über, selbst wenn man 500 bis 600 Grammen Kalksalz auf einmal in Arbeit nimmt. Nach dieser Zeit thut man wohl, wenn man das Destillat abgiesst, theils um weniger den Folgen eines Uebersteigens ausgesetzt zu sein, theils um die bedeutendste Menge des Aethers mit so wenig als möglich vom übergehenden Wasser beisammen zu haben. Aber dennoch ist es räthlich, die Destillation noch etwas fortzusetzen, und dabei von Zeit zu Zeit nachzusehen, ob sich von dem Wasser noch etwas Aether abscheidet. Selbst wenn diess nicht mehr stattfindet, geht doch lange noch eine wässerige Flüssigkeit über, die nicht unbedeutend nach dem Aether riecht und schmeckt, woraus jedoch schwierig noch etwas mit Vortheil sich abscheiden lässt. Dem sogenannten Puffen oder Aufstossen der Masse ist man bei dieser Operation nur wenig ausgesetzt. Aber das, besonders zu gewissen Zeiten, sehr bedeutende Schäumen erfordert Vorsicht, selbst wenn anfangs kaum ⅔ des Retortenbauches von der Masse erfüllt sind.

Hierbei entwickelt sich stets Schwefelwasserstoff, wovon jedoch sicherlich ein Theil auch bei blosser Erhitzung der Hydrosulphuret-Lösung für sich schon auftreten würde. Deshalb kann man auch nur im Anfang etwas davon auffangen; aber das mitübergegangene Wasser ist (und, wie es scheint, durchaus) ziemlich reich daran. Wenn man mit 500 Gramm. Kalksalz arbeitet, so erhält man ungefähr 107 Cub. Centim. rohen Aether.

(Fortsetzung folgt.)

II.

Zusammenstellung einiger Notizen über Umbildungen sogenannter organischer Grundstoffe durch physische und chemische Einflüsse,

von

F. W. Schweigger-Seidel.

---

1) Entstehung der Brenzsäuren.

An die Spitze dieser Zusammenstellung wollen wir folgende Notiz allgemeinen Inhalts stellen, welche Pelouze der Pariser Akademie in ihrer Sitzung am 6. Jan. d. J. mitgetheilt hat.

„Vielfältig wiederholte Erfahrungen und Analysen haben mir den Weg gebahnt zur Entdeckung eines allgemeinen Gesetzes, welches ich mit desto grösserm Vertrauen ausspreche, je mehr es nicht blos auf mir eigenthümliche Thatsachen, sondern ganz vorzüglich auf durch mehrere Chemiker Frankreichs und des Auslandes veröffentlichte Analysen sich gründet.“

„Dieses Gesetz lautet:“

„*Eine beliebige Brenzsäure plus einer gewissen Menge von Wasser und von Kohlensäure, oder auch blos von einem dieser beiden Körper, repräsentirt jederzeit die Zusammensetzung der Säure, aus welcher sie entstanden ist.*“

„Verflüchtigt sich die Brenzsäure schon in wenig erhöhter Temperatur, so findet die Verbrennung in Folge deren sie entsteht, Statt, ohne die geringste Spur von Verkohlung oder von Entwickelung brenzlicher Luftarten. Das Wasser ist rein, das Kohlensäure-Gas durch Kali vollständig absorbirbar und die Quantität der gebildeten Brenzsäure der Rechnung entsprechend. In dieser Weise verwandelt sich *Gallussäure* unter dem Einflusse einer Temperatur von 250° (?) in Wasser, Kohlensäure und in eine neue Säure, welche ich *Meta-Gallussäure* genannt habe; bei 250° liefert diese letztere reine Kohlensäure und *Brenz-Gallussäure* *). — *Mekonsäure* verwandelt sich, nach

*) Vgl. die nachfolgende Notiz No. 2. Man darf daher durch das vorgesetzte Wort „*Meta*“ sich nicht etwa verleiten lassen, an *Metamerie* zu denken, welcher Ausdruck bekanntlich nach

Robiquet's Erfahrungen durch Einwirkung siedenden Wassers, oder bei 210° Temperatur, in reine Kohlensäure und in *Meta-Mekonsäure* *); und diese letztere erzeugt bei 250° wiederholte Entwicklung von Kohlensäure und eine dritte Säure, *Brenz-Mekonsäure*."

„Ist die Brenzsäure hingegen schwerer zu verflüchtigen, so sind Wasser und Kohlensäure, welche deren Bildung begleiten, mit brenzlichen Oelen geschwängert; diese letzteren müssen aber als Zersetzungsproducte von der Brenzsäure selbst betrachtet werden, was schon der Umstand beweist, dass sie stets in desto geringerer Menge vorhanden sind, je mässiger die Hitze bei dieser Operation war. — In dieser Weise ist das Destillationsproduct der *Citronensäure* nach Hrn. Dumas bisweilen kaum durch einige Spuren von Oel verunreinigt und der Rückstand so zu sagen Null."

„Entzieht sich eine Säure, vermöge ihrer Flüchtigkeit, der Einwirkung einer zur Erzeugung brenzlicher Körper erforderlichen Hitze, so tritt sie doch durch Verbindung mit einer, dieselbe angemessen fixirende Basis in die Klasse der fixen organischen Säuren über und vorstehende Betrachtungen sind dann auch auf jene Säure anwendbar; nur bleibt die erzeugte Kohlensäure unter diesen Umständen, statt zu entweichen, an das unorganische Oxyd gebunden, zurück. — In dieser Weise wandelt sich *essigsaurer* Baryt bei seiner Destillation in kohlensauren und und in Brenzessiggeist, und bei Sublimation von *benzoësaurem* Kalk erhält man, nach Mitscherlich und Péligot **), kohlensauren Kalk und eine eigenthümliche, vom erstern *Benzin* genannte Materie. Ebenso hat auch Bussy, bei Destillation der Stearin- und Margarinsäure über Kalk, neue Substanzen entdeckt, deren Bildung und Zerlegung in derselben Weise sich auslegen lassen †)." (*L'Institut* 1834. No. 35. S. 13—14.)

Berzelius eine besondere Abart des *Isomerie* bezeichnet, worüber ausführlicher bei einer andern Gelegenheit.

D. Red.

*) Vgl. die nachfolgende Notiz No. 3.

**) Vgl. die nachfolgende Notiz No. 4.

†) Vgl. Hft. 3. S. 171-181. der vorliegenden Zeitschrift mitgetheilte ausführliche Abhandlung Bussy's, von welcher bereits im *N. Jahrb. d. Ch. u. Ph.* Bd. IX. S. 210—215 eine vorläufige Notiz mit Mitscherlichs eben berührten Untersuchungen zusammengestellt worden ist.

Dieses vermeintlich neu entdeckte Gesetz scheint, in der Allgemeinheit, wie es hier ausgesprochen, von einem Missverständnisse des wackern, vielversprechenden Verfassers dictirt worden zu sein, welches bei der Algebra unkundigen Chemikern nicht selten vorzukommen pflegt und wohl verzeihlich ist, bei Hrn. Pelouze aber in der That einigermaassen überrascht. Durch die von ihm selbst bezeichneten Thatsachen wahrscheinlich zunächst verleitet, hat der Hr. Verfasser nämlich offenbar sehr allgemeinen rein arithmetischen Betrachtungen, in willkührlicher Beschränkung, wirkliche physikalische Bedeutung beigemessen, die denselben in diesem Sinne nicht zukommt. In ähnlicher Beziehung wurde unter andern schon früherhin einmal im *Jahrb. d. Ch. u. Ph.* 1828. (Bd. XXIV. S. 209.) angemerkt. „Um sich einen Begriff zu machen von der Summe mathematisch möglicher Combinationen, gemäss deren man sich z. B. die Kohlenstickstoffsäure aus binären Verbindungen zusammengesetzt denken könne, braucht man nur in die in mehr als einer Beziehung interessante Schrift: *Die Entwickelung der Pflanzensubstanz, physiologisch, chemisch und mathematisch dargestellt,* herausgegeben von Dr. Chr. Gf. Nees von Esenbeck, Dr. G. Gst. Bischof und Dr. H. R. Rothe (Erlangen bei Palm und Enke 1829. 232 S. 4.) einen Blick zu werfen;“ u. s. w. (S. 209.) „Jene Combinationen haben nur den Nutzen, uns zu lehren, auf wie vielen verschiedenen Wegen möglicherweise gewisse zusammengesetzte Körper aus binären u. s. w. Verbindungen entstehen, und in wie verschiedener Weise sie unter geeigneten Bedingungen in binäre, ternäre u. s. w. Verbindungen zerfallen können.“ So bezeichnet auch Hr. Pelouze hier, ohne hinlängliche Begründung, das nur mathematisch Mögliche als physikalische Thatsache. Jedenfalls müsste jenes Gesetz, wenn es wirklich für diesen Fall im Sinne Pelouze's thatsächlich begründet würde, in so weit eine solche Begründung statt finden kann, eine andere bestimmtere Fassung erhalten; denn der Unterschied zweier ternären Verbindungen wird sich jeder Zeit durch eine gewisse, wenn auch nach den Verhältnissen wandelbare, Anzahl von Mischungsgewichten ähnlicher (d. h. aus gleichen Elementen bestehender) ternärer, oder auch binärer, Verbindungen, wenn letztere nur zusammengenommen alle 3 Elemente repräsentiren (wie hier bei Verbindun-

gen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff z. B. durch Wasser und Kohlensäure geschieht, aber eben so wohl auch durch Kohlenwasserstoff und Wasser geschehen könnte) ausdrücken lassen; und Aehnliches gilt unter gehörigen Modificationen für quaternäre und noch zusammengesetztere Verbindungen, und auch für noch ungleich zusammengesetztere Verhältnisse, welche der Mathematiker supponiren kann, gleichviel ob sie in der Natur existiren oder nicht. Ausführlicher auf diesen Gegenstand einzugehen, würde hier nicht an seinem Orte, und in der That für den Unkundigen ein eben so überflüssiges Unternehmen sein, als für den Kundigen. Wohl aber kann dieses Beispiel von Neuem beweisen, wie sehr auch für den Chemiker wenigstens einige mathematische Bildung wünschenswerth und bei der gegenwärtig, in gewisser Beziehung immer speculativer werdenden Richtung der organischen Chemie sogar von Nöthen sei, um der Entwicklung seiner Wissenschaft nach allen ihren Richtungen gehörig folgen zu können. Und dieses Bedürfniss wird unfehlbar mit der Zeit sich immer fühlbarer machen! –

Wenn nun aus dem Angegebenen hervorgeht, dass das vermeintlich neue chemische Gesetz den Namen eines solchen nicht verdiene, und dass die Beschränkung dessen, was Wahres daran ist, auf die organischen Säuren, und namentlich auf das Verhältniss der Brenzsäuren zu denen, aus welchen sie entstehen, durchaus willkührlich sei, wie sogar schon dadurch angedeutet wird, was der Herr Verfasser selbst am Schlusse seiner Note über die Untersuchungen Mitscherlich's, Peligot's und Bussy's anmerkt: — so fällt ausserdem gerade in dieser letztern Beziehung nicht minder befremdlich auf, dass der Verfasser die umbildende Wirkung der Basen aus einem so einseitigen Gesichtspunct auffasst, und die, vermöge ihrer mächtigen Neutralisations-Tendenz, zur Säurebildung disponirende Eigenschaft derselben so ganz unberücksichtigt gelassen hat.

Doch wir wollen und können hier nicht ausführlicher in diese Materie eingehen, sondern wenden uns lieber zu einigen anderen, interessante Thatsachen, zum Theil von praktischem Werthe, berührenden, hierher gehörigen Mittheilungen, wobei wir diejenigen voranstellen wollen, auf welche der Verfasser voranstehender Note zunächst sich berufen hat*).

*) Bereits war obenstehender Aufsatz zum Druck befördert, als

2) *Gerbestoff und Gallussäure.*

Bereits am 9ten Sept. vorigen Jahres wurde in der Pari-
[illegible] Akademie eine Note von demselben talentvollen Chemiker
[illegible], worin er die bei Gelegenheit einer Analyse der Gall-
[illegible] von ihm gemachte Entdeckung eines eben so einfachen,
[illegible] leicht ausführbaren Verfahrens, das *Tannin* oder den *Gerbe-*
[illegible] in Fülle und im Zustande vollkommener Reinheit zu er-
[illegible] anzeigte, und zugleich die hauptsächlichsten, bis dahin
[illegible] Resultate seiner Untersuchungen über diese wichti-
[illegible] Grundstoffe vorläufig niedergelegt hat.

„Das *Tannin*," heisst es darin, „ist ein wohl charakteri-
[illegible] unmittelbarer Grundstoff, von vollkommen bestimmten
[illegible]) Eigenschaften, ist fähig, die zwiefache Rolle einer Säure
[illegible] einer Base zu spielen und ist in seinen Verbindungen den
[illegible] Sättigungsgesetzen der organischen Chemie unter-
[illegible]. Unter gleichzeitigem Einflusse von Sauerstoff und Was-
[illegible] verwandelt es sich in Gallussäure und Wasser und bei die-
[illegible] Umwandlung wird der Sauerstoff durch ein gleiches Volu-
[illegible] von Kohlensäure ersetzt." (?)

[illegible]ggendorff's Ann. 1834. No. 14. in unsere Hände gelangte, worin
[illegible]212 ff. vom Herausgeber ganz ähnliche Ausstellungen gemacht und
[illegible] klarer Weise algebraisch erläutert werden. Auch wollen wir
[illegible] nicht unbemerkt lassen, dass ähnliche stöchiometrische Probleme
[illegible] Bd. XXIX. S. 99. ff. derselben ausgezeichneten Zeitschrift
[illegible]delt wurden. Bei diesem mathematischen Gebrauche stöchiome-
[illegible]cher Formeln zeigt sich das Unthunliche der bisherigen Bezeichnungs-
[illegible], der Vielfachen von Mischungsgewichten oder Atomen in den For-
[illegible], worin deren Zahl die Stelle der Exponenten im Sinne der ma-
[illegible]tischen Bezeichnungsweise einnimmt, was dem Mathematiker im
[illegible] Grade störend und verwirrend erscheinen muss, recht klar und
[illegible]scheinlich. Indess braucht diese Zahl nur herabgerückt zu wer-
[illegible] an den Fuss der Buchstaben, welche die Atome symbolisiren, um
[illegible] Uebelstand auf der Stelle zu heben. Und auch die durchstrichenen
[illegible]staben, als Symbole für die Doppel-Atome, können als störend,
[illegible] füglich wegfallen. Herr Professor Poggendorff (a. a. O. [illegible]
[illegible] Anm.) und in dem neuesten Hefte der *Ann. d. Pharm.* (Bd. IX.
[illegible] 1. S. 3.), in Gemeinschaft mit ihm auch Hr. Professor Liebig ha-
[illegible] öffentlich erklärt, dass sie in Zukunft sich dieser angemessenen
[illegible]nungsweise bedienen werden. Wir wollen nicht unterlassen,
[illegible]ch unser Anschliessen in diesem Sinne eine so zweckmässige, von
[illegible]erer Seite längst erwünschte, sehr einflussreiche Verbesserung der
[illegible]chiometrischen Formeln verallgemeinern zu helfen. D. Red.

„Die Gallussäure ist nicht fertig gebildet in den Galläpfeln; sie ist jederzeit ein Erzeugniss der Zersetzung des Tannins; und zieht man dieses letztere nach meiner Methode zuvor aus, so ist es nachher in keiner Weise möglich, Gallussäure daraus zu erhalten. Diese Beobachtung steht im vollkommensten Einklange mit den Erfahrungen von Scheele, Berzelius, Chevreul und Braconnot. Diese Chemiker haben nämlich gefunden, dass von allen Verfahrungsweisen zur Darstellung der Gallussäure, diejenige die meiste Ausbeute gewähre, bei welcher man den Galläpfelauszug schimmeln lässt. Wenn man bei unmittelbarer Behandlung der Galläpfel auch wirklich eine geringe Menge dieser Säure erhält, so ist es doch mehr als wahrscheinlich, dass deren Gegenwart nur von der Zersetzung einer geringen Menge von Gerbestoff beim Trocknen der Galläpfel bedingt ist.“

„Die *Gallussäure* ändert ihre Natur völlig, wenn man sie destillirt. Die Brenzsäure, welche sich dabei bildet und von Herrn Berzelius unter dem Namen Gallussäure analysirt worden ist, unterscheidet sich von derselben lediglich durch 1 At. Kohlensäure, welche sie weniger enthält. — Die Salze beider Säuren sind übrigens sehr verschieden von einander. Diese Verschiedenheit ist von Hrn. Chevreul bereits vermuthet und von Hrn. Braconnot ausser Zweifel gesetzt worden.“

Am Schlusse seiner Note legt Hr. Pelouze vorläufig noch folgende Formeln, als Resultate seiner Analysen nieder, bei deren Mittheilung wir indess nicht umhin können zu bemerken, dass die oben mit (?) bezeichnete Angabe, der decomponirende Sauerstoff werde, beim Uebergange des Gerbestoffs in Gallussäure, durch ein gleiches Volumen von Kohlensäure ersetzt, mit diesen Formeln nicht vereinbar ist, und dennoch lässt der übrigens stattfindende, so zu sagen organische Zusammenhang der verschiedenen Formeln unter einander kaum an einen Druckfehler denken. Die in der Notiz (S. 269.) berührte *Meta-Gallussäure* ist hier noch nicht erwähnt.

Gerbestoff der Galläpfel	$= C_{18}\ H_{18}\ O_{12}$
Gerbestoff des Catechu	$= C_{18}\ H_{18}\ O_{8}$
Brenz-Gallussäure	$= C_{6}\ H_{6}\ O_{3} + H_{2}\ O$
Gallussäure	$= C_{7}\ H_{6}\ O_{5} + H_{2}\ O$
Ellagsäure	$= C_{7}\ H_{4}\ O_{4} + H_{2}\ O$

Gerbestoff-Bleioxyd $= Pb\,O + C_{18}\,H_{16}O_{12}$
Gerbestoff-Eisenoxyd $= Fe_2O_3 + (C_{18}\,H_{16}O_{12})_3$

Die letztgenannte Verbindung ist die Basis der Tinte. (Vgl. Journ. de Chim. méd. Dec. 1833. S. 725 — 727 oder *L'Institut* 1833. No. 18. S. 153.)

Man sieht, dass diese Untersuchung noch viele interessante Thatsachen und Licht über dieses Gebiet zu verbreiten verspricht.

Unberührt dürfen wir bei dieser Gelegenheit auch Herrn Büchner's fleissige Versuche über diesen Gegenstand nicht lassen, die indess, obwohl fast überreich an Zahl und manche interessante Data liefernd, dennoch leicht auch nur allzuhäufig eben so zweideutig in den Resultaten, als unklar und verworren in der Darstellung erscheinen *). Wir werden bei einer andern Gelegenheit noch einmal darauf wieder zurückkommen.

Vorstehende Notiz war bereits zum Druck abgesandt, als No. 41 und No. 42 des *Institut* (vom 22. Febr. und vom März d. J.) in unsere Hände gelangten, welche unter andern auch einen Ueberblick der Hauptmomente von Herrn Pelouze's am 17. Febr. in der Akademie vorgelesener Abhandlung enthalten. Wir wollen nicht säumen, daraus nachträglich noch dasjenige hervorzuheben, was nicht bereits oben berührt worden.

Reiner Gerbestoff. — Seine Darstellungsweise beschreibt Herr Pelouze folgendermassen: „Ich gewinne den Gerbestoff mittelst wässerigen Schwefel-Aethers in einem sehr einfachen Apparate, bestehend aus einem, am oberen Ende verschlossenen und auf einer gewöhnlichen Caraffine ruhenden, Vorstoss, in welchen ich die Galläpfel, gepulvert, einbringe; dann giesse ich den Aether auf, der nach und nach sein Wasser an den Gerbestoff abtritt, welcher es sehr begierig anzieht und einen dicken Syrup damit bildet, der endlich durch die (hier gleichsam den

*) S. dessen von der *Harlemer* Societät gekrönte Preisschrift: *Neueste Entdeckungen über die Gerbsäure oder den sogenannten Gerbstoff* u. s. w. Frankf. a. M. in der Jäger'schen Buchhandl. 1833. gr. 8. 195 S.

Dienst eines Pumpenkolbens verrichtenden) oberen Aetherschichten in die untergestellte Flasche hinabgedrängt wird. Diesen Syrup, welcher aus Aether, Wasser und Gerbestoff besteht, verdampfe ich nunmehr zur Trockene und erhalte diesen letztern so im Zustande vollkommener Reinheit. Die Galläpfel liefern im Durchschnitte 40 p. C." Man sieht demnach, dass Herrn Pelouze's Verfahren nur wenig abweicht von dem, welches unser wackerer Doebereiner bereits im Jahr 1831 im *N. Jahrb. d. Ch. u. Ph.* Bd. I. S. 380 empfohlen hat.

Von den Eigenschaften des Gerbestoffes wird ferner noch folgendes beigebracht: „Er reagirt sauer, zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen; ist sehr löslich im Wasser, löslich in Alkohol und Aether; sein Geschmack ist äusserst zusammenziehend. Mit durch Kalk enthaarten Häuten bildete er eine gänzlich unauflösliche Verbindung, während etwas beigemengte Gallussäure in der Flüssigkeit ungebunden zurückbleibt." — „In seinen Salzen ist das Verhältniss des Sauerstoffs der Base zu dem seinigen gleich 1: 12." (A. a. O. No. 4 S. 62.)

„*Gallussäure.* — Im reinen, vom Gerbestoffe gehörig befreieten Zustande trübt diese Säure die Gallert-Lösung nicht. Sie krystallisirt in seidenartigen Nadeln von ausgezeichneter Weisse und einem leichtsauren Geschmacke, welche 100 Theile kalten Wassers zur Lösung erfordern; löslicher ist sie im Alkohol wie im Aether. In der Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls bildet sie einen dunkelblauen Niederschlag, der viel löslicher als das Gerbestoffsalz der nämlichen Base ist. Die Auflösungen der Salze vegetabilischer Basen trübt sie nicht. Mit Baryt-, Strontian- und Kalkwasser bildet sie weisse Niederschläge, welche in einem Ueberschusse von Säure sich wieder auflösen und in prismatischen Nadeln krystallisiren. Mit Kali, Natron und Ammoniak bildet sie sehr lösliche, vollkommen farblose Salze, so lange man sie nämlich vor der Berührung mit Sauerstoff schützt, die jedoch im entgegengesetzten Falle eine sehr dunkelbraune Farbe annehmen."

„Werden die Krystalle der Gallussäure einer gelinden Wärme ausgesetzt, so verlieren sie Wasser und erleiden eine Art von Efflorescenz. 100 Th. verlieren bei Erhitzung bis

auf 120° an Wasser 9,45. Ihre Zusammensetzung wird (wie bereits oben angegeben) durch die Formel $C_7H_6\ O_5 + H_2\ O$ ausgedrückt."

„Die Wirkung der Hitze auf die Gallussäure ist sehr merkwürdig, nicht allein der Natur der Producte wegen, welche dabei entstehen, sondern auch der ganz verschiedenen Resultate halber, welche eine kaum merkliche Schwankung in der Intensität dieses Agens bewirkt."

„Bringt man nämlich trockene Gallussäure in eine gläserne Retorte, welche in einem Oelbade bis auf 210° bis 215° erhitzt wird, so entwickelt sich eine reichliche Menge von Kohlensäure und die Wölbung der Retorte bedeckt sich mit einer unzähligen Menge von äusserst weissen, krystallinischen Blättchen; der Rückstand ist kaum wägbar und bisweilen ist er sogar gänzlich null."

„Erhöht man die Temperatur aber so rasch als möglich auf 240° bis 250°, so bildet sich ebenfalls Kohlensäure; anstatt sublimirter Krystalle sieht man aber Wasser die Wände der Retorte entlang herabfliessen und auf dem Grunde des Gefässes findet man eine beträchtliche schwarze, glänzende, unlösliche Masse, welche man auf den ersten Blick für Kohle halten würde, die aber, eine wahre Säure, nur fähig ist, sich mit verschiedenen Basen zu verbinden."

„Die bei 215° sublimirte Substanz ist reine *Pyro-Gallussäure* (Gallus-Brenzsäure), welche repräsentirt wird durch die Formel $C_6\ H_6\ O_3$. Die schwarze Substanz hat Pelouze mit dem Namen *Meta-Gallussäure* bezeichnet. Das Verhältniss ihrer Elemente wird durch $C_6\ H_4\ O_2$ ausgedrückt."

„Also wird die Gallussäure in dem einen Falle, wenn man sie bis auf 215° erhitzt, gänzlich in Kohlensäure und in Pyro-Gallussäure umgebildet, und in dem andern Falle, wenn man sie der Temperatur siedenden Oeles unterwirft, verwandelt sie sich in Wasser, Kohle und Meta-Gallussäure."

„Die Erscheinungen, welche die Gallussäure darbietet, gehören zu derselben Klasse, wie die, welche die Mekonsäure darbietet. (Vgl. den nachfolgenden Aufsatz S. 279.) Herr Robiquet hat bekanntlich gezeigt, dass diese letztere reine Kohlensäure in reichlicher Menge entwickelt, sowohl beim Kochen mit Wasser, als in trockener Hitze bei 220°, und dass in

beiden Fällen eine neue Säure daraus hervorgehe, welche in ihren Eigenschaften abweicht von der, aus welcher sie entstand."

„*Ellagsäure*. — Diese Säure bildet sich, wie Herr Chevreul zuerst beobachtet hat, beim Aussetzen eines Gallusaufgusses an die Luft, aus welchem sie sich gleichzeitig mit der Gallussäure absetzt. Sie wird repräsentirt durch die Formel $C_7\ H_4\ O_4 + H_2\ O$, so dass sie durch ein Atom Wasser, welches sie weniger enthält, von der Gallussäure abweicht."

„*Pyro-Gallussäure*. — Sie ist von glänzender Weisse, und erscheint entweder in Form von Blättchen oder sehr langen Nadeln, die im Wasser sehr löslich, auch im Alkohol und Aether löslich sind. Ihre Reaction auf blaues Lackmus-Papier ist nur sehr schwach. Bei 115° schmilzt sie und gegen 210° beginnt sie zu sieden. Bei 250° schwärzt sie sich stark, lässt Wasser entweichen und liefert einen reichlichen Rückstand von Meta-Gallussäure."

„Kali, Natron und Ammoniak bilden sehr leicht im Wasser lösliche Salze damit; das Kalisalz krystallisirt in rhomboidalen Tafeln von grosser Weisse. Baryt- und Strontianwasser werden von der Pyrogallussäure nicht getrübt, auch färbt sie sich unter dem Einflusse der löslichen Oxyde nur dann, wenn man Oxygen in Mitwirkung zieht. Das schwefelsaure Eisenoxyd wird, sowohl kalt als warm in eine Lösung von Pyro-Gallussäure eingegossen, augenblicklich in den Oxydulzustand zurückgeführt, und die Flüssigkeit nimmt eine sehr schöne rothe Färbung an, ohne einen Niederschlag abzusetzen. Nimmt man statt freier Säure ein pyrogallussaures Salz oder anstatt des Eisensalzes Eisenoxydhydrat: so erhält man eine Flüssigkeit und einen Präcipitat von schöner, sehr intensiver veilchenblauer Farbe."

„Die Zusammensetzung dieser Säure ist ebenso gefunden worden, wie Berzelius dieselbe schon vor einer langen Reihe von Jahren angegeben hat. Aber er hatte nur die bearbeitet, welche bei Destillation der Gallussäure entsteht, und die, welche unter denselben Umständen aus dem Gerbestoff entsteht, hatte er nicht analysirt."

„*Meta-Gallussäure*. — Man erhält sie, indem man Gerbestoff, oder die Gallussäure und Pyrogallussäure einer Tempe-

atur von 250° unterwirft. Kali, Natron, Ammoniak und Baryt lösen sie leicht auf; durch Säuren wird sie aus diesen Salzen in Form schwarzer Flocken von derselben Zusammensetzung, wie die auf trockenem Weg erhaltene Säure, niedergeschlagen. Durch Sieden einer Kalilösung mit überschüssiger Säure bereitetes metagallussaures Kali reagirt neutral auf Pflanzenfarben. Es bildet schwarze Niederschläge mit den Salzen von Blei, Eisen, Kupfer, Zink, Silber, Magnesia, Kalk, Baryt und Strontian. Aus kohlensaurem Kali und Natron entwickelt sie die Kohlensäure mit Brausen; auf den kohlensauren Baryt wirkt sie nicht."

„Im Alkohol ist sie fast ganz unlöslich."

„*Ulmin.* — Um die Angabe Boullay's zu prüfen, dass die Ulminsäure die nämliche Zusammensetzung besitze, wie die Pyrogallussäure, wiederholte Herr Pelouze mit Sorgfalt die Analyse des erstern dieser beiden Körper und fand eine von Boullay's Angaben abweichende Zusammensetzung. Sie enthält viel mehr Kohlenstoff und Wasserstoff. Er schreibt diese Abweichung der ungemeinen Schwierigkeit zu, mit welcher das Ulmin sich verbrennen lässt."

„Setzt man die Gerbsäure, die Gallussäure und die Pyrogallussäure mit einem Ueberschusse von Alkalien der gleichzeitigen Einwirkung der Luft aus, so werden diese Körper rasch zerstört und in eine roth färbende Materie umgebildet, die mit einer gewissen und zwar stets viel geringeren Menge von Kohlensäure, als das Gewicht des absorbirten Sauerstoffgases beträgt, in der Auflösung zurückbleibt. Die Untersuchung dieser Substanz und des Ulmins wird Gegenstand einer andern Denkschrift werden." (A. a. O. No. 42. S. 73—74.)

---

3) *Mekonsäure und Meta-Mekonsäure.*

Robiquet's, schon an mehreren Puncten dieser Zusammenstellung berührte, interessante Untersuchungen über die Mekonsäuren *) bilden einen Theil seiner im Anfange vorigen Jahres publicirten, an neuen, wichtigen Thatsachen reichen,

*) Vgl. *N. Jahrb. d. Ch. u. Ph.* Bd. VII. S. 382 ff.

trefflichen Denkschrift über die Hauptproducte des Opiums, welche aus N. *Jahrb. d. Ch. u. Ph.* (Bd. VII. S. 276 ff. 297 f. u. 380 ff.) zu seiner Zeit in einem vollständigen Auszuge mitgetheilt hat. Wir können daraus als bekannt annehmen, dass dieser achtbare Chemiker nicht nur einen analogen Unterschied zwischen der auf nassem Wege dargestellten und der sublimirten Mekonsäure nachgewiesen hat, wie zuerst Braconnot zwischen der gewöhnlichen und der Pyro-Gallussäure nachgewiesen, sondern zugleich auch gezeigt hat, dass die in Temperaturen unter 90° gewonnene von der in der Siedhitze aus ihren Salzen abgeschiedenen Mekonsäure, ihren Eigenschaften nach wesentlich abweiche; oder dass die Mekonsäure, während des Siedens mit Wasser, oder noch besser mit freier Säure, namentlich Salzsäure, eine eigenthümliche Umbildung erleide, welche jederzeit von lebhafter Kohlensäure-Entwickelung und meist auch zugleich von Bildung einer braunen extractartigen Substanz begleitet werde, welche letztere indess am reichlichsten bei Behandlung mit blosem Wasser, viel minder reichlich hingegen beim Kochen mit Säuren auftrete. Dessen ungeachtet erhielt Robiquet bei der Elementaranalyse von der umgebildeten Säure ganz dieselben Resultate, wie von der gewöhnlichen, nach Abzug von 21,5 Procent Krystallwasser, welches diese letztere bei 100° bis 120° C. entlässt, während die modificirte Säure wasserfrei erscheint. Er betrachtete diese wasserfreie Säure daher als eine isomere Modification der gewöhnlichen Mekonsäure und nannte sie in diesem Sinne *Para-Mekonsäure*, indem er die offenkundige Entmischung als unwesentlich und die dabei wahrzunehmende Kohlensäure-Entwickelung lediglich als abhängig betrachtete von der gleichzeitigen Bildung jener braunen extractartigen Substanz, die er indess nicht näher untersuchte.

Ganz andere Resultate erhielt Herr Prof. Liebig, den Robiquet zur Wiederholung seiner Analysen aufforderte, indem er ihn zugleich mit demselben Material versorgte, dessen er sich dazu bedient hatte. Nur vorläufige Nachrichten *) sind uns bis jetzt von Liebig's Untersuchungen, fast gleichzeitig mit Robiquet's Abhandlung, bekannt geworden, indem Herr Professor Liebig, aus Zartheit gegen den achtungswerthen

*) Vgl. *Ann. d. Pharm.* Bd. V. S. 287 und Poggendorff's Ann. Bd. XXVII. S. 678 Anm.

französischen Chemiker, welchen schwere Krankheit längere Zeit fesselte, um demselben Zeit zu lassen, die abweichenden Resultate durch wiederholte Versuche selbst zu controliren, deren Publication bis dahin zurückhielt *), wo es Herrn Robiquet ebenfalls möglich geworden, sich öffentlich darüber auszusprechen **).

Nach Liebig's Untersuchungen weicht die modificirte Säure von der gewöhnlichen in der Weise, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung ab, dass die Kohlensäure-Entwickelung als nothwendige Bedingung ihrer Entstehung erscheint; er nannte sie daher einstweilen *Meta-Mekonsäure*, gegen welchen übrigens bezeichnenden Namen, (wie bei Meta-Gallussäure) nur der Einwand einigermassen ins Gewicht fällt, dass er, durch Klang und Wortbildung zu sehr an *Metamerie* erinnert, mithin den falschen Begriff gleicher quantitativer Zusammensetzung beider Säuren nicht scharf genug ausschliesst, wenn man jene Gattung *Isomerie* nicht lieber, zwar langweiliger, aber bezeichnender, *Metisomerie* nennen (und eben so *Polyisomerie* für Polymerie in Zukunft schreiben) will.

Herr Professor Liebig erhielt nämlich folgende Resultate:

In seinem zum Behufe der organischen Analysen eingerichteten neuen Trocken-Apparate ***) lieferten

Krystall. Mekonsäure 2,566 Gramm. bei 100 bis 120° C. Wasser 0, 549 = 21 p. C.
Meta-Mekonsäure - - - - - - keine Spur.

Ferner lieferten beim Glühen von

Mekonsäure I. 0,805 Gramm. mit Kupferoxyd 1,226 Kohlensäure und 0,146 Wasser.
II. 0,948 - - - 1,445 Kohlensäure und 0,181 Wasser.
Metamekonsäure I. 0,403 Gramm. mit Kupferoxyd 0,677 Kohlensäure und 0,095 Wasser.
II. 0,517 - - - 0,868 Kohlensäure und 0,129 Wasser.

*) Poggendorff's Ann. N. R. 1834. No. 11. S. 168 ff.
**) *Ann. de Chim. et de Phys.* T. LIII. S. 425 ff.
***) Poggendorff's Ann. Bd. XXVII. S. 679 ff.

Mekonsaurem Silberoxyd 0,361 Gramm, für sich 0,179 Metall = 1 MG.
Säure 1274,2596

Metamekonsaurem Silber I. 0,217 - - - 0,085 Metall = 1 MG.
Säure 1998,0

II. 0,257 - - - 0,100 Metall = 1 MG.
Säure 2291,0

entsprechend der Zusammensetzung der

	wasserfreien Mekonsäure			
	nach dem Versuch		nach der Berechnung	
	I.	II.	in 100 Th.	n. Atomgewichten
Kohlenstoff	42,11181	42,1472	42,460	535,059 = 7 At.
Wasserstoff	2,01517	2,1214	1,979	24,936 = 4 -
Sauerstoff	55,87302	55,7313	55,561	700,000 = 7 -
				1259,995 = 1 At.

	Meta-Mekonsäure			
Kohlenstoff	46,45	46,37	46,62	917,244 = 12 At.
Wasserstoff	2,61	2,77	2,53	49,872 = 8 -
Sauerstoff	50,94	50,86	50,85	1000,000 = 10 -
				1967,116 = 1 At.

Robiquet hingegen hatte erhalten für die

	Kryst. Mekonsäure	*Para-Mekonsäure*
Kohlenstoff	41,199	45,276
Wasserstoff	4,436	3,651
Sauerstoff	54,365	51,073
	100,000	100,000

und daraus die Formeln $C_7\ H_9\ O_7$ ($= C_7\ H_7\ O_6 + H_2\ O$) für erstere und $C_7\ H_7\ O_6$ für die andere Säure abgeleitet.

Ziehen wir nun, bei Zugrundelegung von Liebig's Formeln

1 At. Mekonsäure $= C_7 + H_4 + O_7$ ab
1 At. Kohlensäure $= C + O_2$, so bleibt

½ At. Meta-Mekonsäure $= C_6 + H_4 + O_5$

und es springt nicht nur der Vorgang bei dieser Umbildung und die wesentliche Verknüpfung derselben mit der gleichzeitigen Kohlensäure-Entwickelung klar in die Augen, sondern auch ein anderer bemerkenswerther Umstand: der Verlust der Hälfte ihrer Sättigungscapacität nämlich, welchen die Mekonsäue mit dem Verluste von 1 Aeq. Kohlensäure bei dieser Umbildung erleidet, was auf sehr interes-

alle Resultate bei einer nähern Untersuchung der Verbindungen beider Säuren hindeutet. Bei der analogen Umbildung der Gallussäure findet dieser Umstand nicht statt, wie es scheint (vgl. S. 277). Auch treten in der That gar manche Verschiedenheiten beider Processe vor Augen, deren durchgreifende Vergleichung indess erst nach einer wiederholten Analyse der Pyro-Mekonsäure möglich sein wird, da Robiquet's Resultate vielleicht ebenfalls noch eine Abänderung erleiden dürften, obwohl sie mit Liebig's Analysen sehr wohl sich vereinen lassen, denen zu Folge die Meta-Mekonsäure durch Verlust von 2 Aeq. Kohlensäure und einem Aeq. Wasser in wasserfreie Pyro-Mekonsäure, (die bei der Reinigung durch Umkrystallisiren wahrscheinlich 1 MG. Wasser aufnimmt) entsprechend $C_{14} H_8 O_{10} - 2 CO_2 + H_2 O = C_{10} H_6 O_5$ übergehen würde; ob ohne Veränderung der Sättigungscapacität? Wie es scheint; doch verdient diess noch genauere Untersuchung. Der Verlust an Kohlensäure wäre hierbei also genau eben so gross, wie der beim Uebergange der Mekonsäure in Metamekonsäure.

Uebrigens stehen Liebig's Resultate wesentlich im Einklange mit denen Robiquet's. Er rühmt dessen Verfahren zur Darstellung der *Mekonsäure* als empfehlungswerth und bestätigt dessen Beobachtung einer ungewöhnlich grossen Neigung der Kohle, mit der Mekonsäure eine sehr innige Verbindung einzugehen; zwar lasse sich die Mekonsäure und der saure mekonsaure Kalk sehr gut entfärben mit Blutkohle, aber diese müsse zuletzt mit kohlensaurem Kali ausgekocht werden, wenn man nicht den grössten Theil der Mekonsäure verlieren wolle. Ihre Verbindungen mit Basen seien fast alle schwerauflöslich und leicht krystallisirbar, mit Ausnahme des leicht löslichen nicht krystallisirbaren Morphinsalzes.

Zur Darstellung reiner Meta-Mekonsäure empfiehlt Liebig das Kochen krystallisirter Mekonsäure mit (nicht eisenhaltiger, wovon sie röthlich gefärbt wird) rauchender Salzsäure, wobei die Kohlensäure unter starkem Aufbrausen, wie aus einem kohlensauren Salz entweicht, während keine Spur der braunen extractartigen Substanz dabei zum Vorschein kommt. Scheinbar gerade im Gegensatze von Robiquet's Ansicht beobachtete Liebig aber, dass mit deren Bildung auch die Kohlensäure-

Entwickelung in gleichem Verhältniss abnehme. Beim Erhitzen mit blosem Wasser bis zum Sieden färbt sich dieses in der Umgebung der Säure anfangs citronengelb, ohne Kohlensäure-Entwickelung, die erst beim fortgesetzten Kochen, wobei die Flüssigkeit immer trüber und dunkeler braun, zuletzt beinahe schwarz wird, obwohl in viel geringerer Stärke, als bei der Behandlung mit Salzsäure bemerkbar wird.

Auch gedenkt Liebig beiläufig noch einer andern, schon bei früherer Gelegenheit erwähnten, interessanten Zersetzung der Mekonsäure, welche in diesem Zusammenhange hier auch eine Stelle verdient. Eine wässerige Lösung der Mekonsäure fällt nämlich aus der Auflösung salpetersauren Silbers mekonsaures Silberoxyd, als blendendweissen, beim Auswaschen und Trocknen in glänzende krystallinische Blättchen sich verwandelnden Niederschlag; wird aber dieses Salz in etwas concentrirter Salpetersäure gelöst und die klare Auflösung etwas erwärmt: so scheidet sich nach einiger Zeit, unter heftiger Zersetzung, *reines Cyansilber*, als weisser krystallinischer Niederschlag aus. Ausdrücklich wird in den *Ann. der Pharm.* Bd. V. (1833) S. 287, wo zuerst davon die Rede war, hervorgehoben, dass Dämpfe von salpeteriger Säure dabei nicht bemerkbar sind, wenn der Säureüberschuss nicht zu gross ist; im letztern Fall erzeugt sich dann auch nur wenig, auch wohl gar kein Cyansilber, während die Bildung von Kleesäure in gleichem Verhältnisse zunimmt. Denn auch schon bei dem zuerst berührten Verhältnisse fällte vorsichtig zu der über dem Cyansilber stehenden Flüssigkeit hinzugefügtes Ammoniak kleesaures Silberoxyd. „Bei der Zersetzung der Mekonsäure durch Salpetersäure", sagt Herr Professor Liebig, „zerfällt sie in diesem Falle gänzlich in Kohlensäure, Kleesäure, Cyan- oder Blausäure und Wasser, Producte, die sich aus der Formel C_7 H_4 O_7 mit Leichtigkeit entwickeln lassen."

Wir wollen diesen Fall einmal ein wenig ins Auge fassen; genaues Studium solcher Zersetzungen wird unfehlbar, wenigstens bisweilen, gute Fingerzeige hinsichtlich der chemischen Constitution mancher, insbesondere sogenannter organischer Verbindungen darzubieten im Stande sein. Wir können uns nämlich zwei Fälle denken, in welchen Salpetersäure und Mekonsäure ohne Entwickelung von salpeteriger Säure sich wechsel-

sätig zersetzen: entweder indem gleiche Aequivalente vereint, unter *Bildung* und Ausscheidung von $1\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser in Blausäure, Cyansäure (Cyan mit 2 Aeq. Wasser) und in Kohlensäure, oder indem sie, unter *Bindung* von 1 Aeq. Wasser in kleesaures Ammoniak und Kohlensäure zerfallen. Ersterer Fall wird vorzugsweise beim Vorhandensein von Basen, in Folge ihrer säurefordernden Tendenz, letzterer beim Vorhandensein freier Säure, aus entgegengesetzten Gründen, stattfinden. Auch die grosse Verwandtschaft des Silbers zum Cyan und die Unlöslichkeit desselben ist im erstern Falle mit in Anschlag zu bringen. Das kleesaure Ammoniak im andern Falle bildet sich immer auf Kosten des Cyans unter Bindung von 3 Aeq. Wasser, denn $C_2 N_2 + 3H_2 O = C_2 O_3 + N_2 C$. Wir sprechen natürlich immer nur von den Fällen, wo keine salpeterige Säure sich entwickelt.

Wir wollen nun zunächst den ersten Fall in Betracht ziehen.

1 Aeq.	Mekonsäure	=	$C_7 + H_4 + O_7$
+ 1 -	Silberoxyd	=	$O + Ag$
+ 1 -	Salpetersäure	=	$N_2 + O_5$
			$= N_2 + C_7 + H_4 + O_{13} + Ag$

zerfallen dabei

in $\frac{1}{2}$ Aeq.	Cyansilber	=	$N + C + Ag\frac{1}{2}$
+ $\frac{1}{2}$ -	cyansaures Silber	=	$N + C + O + Ag\frac{1}{2}$
+ 2 -	Wasser	=	$H_4 + O_2$
+ 5 -	Kohlensäure	=	$C_5 + O_{10}$
			$= N_2 + C_7 H_4 + O_{13} + Ag.$

Sollte lediglich nur Cyansilber entstehen, so müssten wenigstens 6 Aeq. Wasserstoff vorhanden sein. Bei Anwesenheit von freier Säure wird natürlich auch eine entsprechende Menge der Cyansäure im Bildungsmoment, unter Wasserbindung in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt, denn $C_2 N_2 O + 3 H_2 O = 2 CO_2 + N_2 H_6$. Unter diesen Umständen kann dann auch eine grössere oder geringere Menge von oxalsaurem Ammoniak auf Kosten des Cyans und sonach oxalsaures Silber entstehen. Denken wir uns z. B. die Elemente des Cyans zur Hälfte in dieser Weise durch freie Säure in kleesaures Ammoniak umgebildet und das cyansaure Silberoxyd ebenfalls zersetzt, so erhalten wir:

1/4 Aeq.	Cyansilber	=	$N\frac{1}{2} + C\frac{1}{2} + Ag\frac{1}{4}$
3/4 -	oxalsaures Silberoxyd	=	$+ C + O_2 + Ag1\frac{1}{2}$
1/4 -	Silberoxyd	=	$O\frac{1}{4} + Ag\frac{1}{4}$
3/4 -	Ammoniak	=	$N_1\frac{1}{2} + H_4\frac{1}{2}$
5 1/2 -	Kohlensäure	=	$C_5\frac{1}{2} + O_{11}$
		=	$N_2 + C_7 + H_4\frac{1}{2} + O_{13}\frac{1}{4} + Ag.$

Unter diesen Umständen wird mithin 1/4 Aeq. Wasser gebunden; mindestens 1 Aeq. überschüssiger Säure wird aber dann erforderlich sein, um 1/4 Aeq. Silberoxyd + 3/4 Aeq. Ammoniak zu neutralisiren. Nur unter solchen Umständen wird ohne Entwickelung von salpeteriger Säure Oxalsäure entstehen können. Zersetzen sich beide Aequivalente Salpetersäure, unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas, so werden wir erhalten

2 Aeq.	Stickstoffoxydgas	=	$N_4 + O_4$
2 -	Wasser	=	$O_2 + H_4$
3 -	Oxalsäure	=	$O_9 + C_6$
1 -	Kohlensäure	=	$O_2 + C$
		=	$N_4 + O_{17} + H_4 + C_7$

$= 2\,(N_2\,O_5) + C_7\,H_4\,O_7$. Aber auch gleiche Aequivalente Salpetersäure und Mekonsäure können sich wechselseitig zersetzen unter Salpetergasentwickelung; dann wird aber jederzeit eine ternäre Verbindung neben Kohlensäure oder Oxalsäure oder neben beiden Säuren gebildet werden müssen. Eine der wahrscheinlichsten unter den vielen Combinationen, die unter diesen Umständen stattfinden könnten, ist folgende:

1 Aeq.	Stickstoffoxyd	=	$N_2 + O_2$
1 -	Aepfelsäure	=	$C_4 + H_4 + O_4$
4 -	Kohlensäure	=	$C_3 + O_6$
		=	$N_2 + C_7 + H_4 + O_{12}$

Man sieht, wie mannigfach verschieden die Resultate dieses Zerlegungs-Processes ausfallen können. Wir wollen uns nicht dabei aufhalten, die verschiedenen Bedingungen auseinanderzusetzen, unter welchen bald diese, bald jene Resultate zum Vorschein kommen werden, von denen einige wenigstens mit grosser Sicherheit sich würden im Voraus bestimmen lassen. Indess wollen wir noch einen Blick darauf werfen, wie die Resultate ausfallen müssten, wenn Robiquet's Formeln den naturge-

müssen Ausdruck für die Zusammensetzung der Mekonsäure enthielten. Unter diesen Umständen würden nämlich

1 Aeq. Mekonsäure $= C_7 + H_7 + O_6$
$+$ 1 - Silberoxyd $= O + Ag$
$+$ 1 - Salpetersäure $= N_2 + O_5$

$= N_2 + C_7 + H_7 + O_{12} + Ag$

im ersten Falle, wo keine freie Säure vorhanden, zerfallen

in 1 Aeq. Cyansilber $= N_2 + C_2 + Ag$
$+$ 3½ - Wasser $= H_7 + O_{3½}$
$+$ 1½ - Oxalsäure $= C_3 + O_{4½}$
$+$ 2 - Kohlensäure $= C_2 + O_4$

$= N_2 + C_7 + H_7 + O_{12} + Ag$

und im zweiten Falle, wo freie Säure vorhanden, der hier vielleicht stets eintreten dürfte, da, wie wir so eben gesehen haben, bei diesem Processe selbst jederzeit viel freie Säure gebildet wird:

in 1 Aeq. Ammoniak $= N_2 + H_6$
$+$ 1 - Silberoxyd $= O + Ag$
$+$ 3½ - Oxalsäure $= C_7 + O_{10½}$
$+$ ½ - Wasser $= H + O½$

$= N_2 + C_7 + H_7 + O_{12} + Ag.$

Wir sehen demnach, dass jener nette Versuch, obwohl er nicht in der Absicht, scharfe numerische Resultate zu erhalten, und mit den dazu erforderlichen Rücksichten, angestellt ist, dennoch Liebig's Formel sehr wohl entspricht, mit Robiquet's hingegen unverträglich erscheint.

Herr Robiquet hat bei Wiederholung seiner Analysen mit Liebig's Angaben nahe zusammentreffende Resultate erhalten; dennoch hegt er noch einige Zweifel, dass der Vorgang bei dieser Umbildung in der That wirklich so einfach sei, wie ihn die Vergleichung der Formeln auf den ersten Blick erscheinen lasse. Es wird gut sein, hier Herrn Robiquet selbst redend einzuführen:

„Ich sagte ihm (Herrn Liebig) unter andern," heisst es in den *Ann. de Chim. et de Phys.* (LIII. 427.), „dass, bevor ich zur Elementar-Analyse dieser Säuren geschritten, bei mir derselbe Gedanke, beide, als lediglich nur durch eine gewisse Quantität von Kohlensäure von einander abweichend, zu betrach-

ten, sich bei mir festgesetzt hatte; indessen trat diesem Schlusse die Bildung jener braunfärbenden Substanz entgegen, welche sich in ziemlich grosser Menge bei der Wirkung des Wassers auf gewöhnliche Mekonsäure erzeugte, und ich fügte hinzu, dass ich nicht einsähe, wie man sich davon Rechenschaft geben könne. Herr Liebig spricht in dem Aufsatze, den er so eben publicirt hat, die Meinung aus, dass die Erzeugung dieses färbenden Stoffes unwesentlich sei für die Bildung des von ihm vor der Hand Meta-Mekonsäure genannten Körpers, weil man bei Einwirkung von Salzsäure auf ein mekonsaures Salz, jene zweite Säure ohne den färbenden Stoff erhält. Dasselbe habe ich in der That auch in meiner Denkschrift nachgewiesen; indem ich diese Beobachtung anführte, sagte ich aber auch, dass diese färbende Substanz wohl in dem Maass, als sie sich bilde, durch die Wirkung der Säure wieder zerstört werden möge, und ich fügte hinzu, nichts leiste Gewähr, dass bei dieser andern Weise, die Mekonsäure zu gewinnen, durchaus kein anderes Product entstehe, als lediglich Kohlensäure. Könnte nicht z. B. Wasser dabei gebildet werden? Diese Vermuthung ist nicht so grundlos, als man auf den ersten Blick glaubt; ich will angeben, worauf ich mich dabei stütze. Ich habe gezeigt, dass die gewöhnliche, bei 120° getrocknete Mekonsäure, wenn man sie stärker erhitzt, eine grosse Menge von Kohlensäure liefere. Die von Herrn Liebig ausgesprochene Meinung hat mir diese Erfahrung ins Gedächtniss zurückgerufen und mir die Möglichkeit begreiflich gemacht, die gewöhnliche Mekonsäure durch blosse Erhitzung in Meta-Mekonsäure umzuwandeln."

„Ich richtete mir daher einen Apparat in der Weise vor, dass ich die bei 120° getrocknete Säure allmälig erhitzen und alle Producte genau auffangen konnte. Auch richtete ich mich so ein, dass jeden Augenblick die Temperatur bestimmt und diese nach Belieben stationär, oder progressiv gemacht werden könne. Im Laufe dieser Arbeit beobachte ich Folgendes:"

„Als das Marienbad die Temperatur von 120° C. erreicht hatte, verdampfte noch ein wenig von einigen Blasen Kohlensäure begleiteter Feuchtigkeit; dann hörte diese Gasentwickelung auf, und diese Unterbrechung wurde benützt, die Röhren von Neuem zu trocknen; nachher wurde die Temperatur stufenweise, bis auf 170° gesteigert. Die Gasentwicklung war

nunmehr sichtlich; aber auch viel Wasser sah man rieseln in den Röhren. Bei 200° folgten die Gasblasen einander häufiger und bei 220° bildeten sie einen ununterbrochenen Strom. In diesem Zeitpuncte sah man weissliche Dämpfe erscheinen und die Gasentwickelung stand plötzlich still; nichts desto weniger wurde diese Temperatur noch eine Zeitlang unterhalten, dann auf 230° gesteigert, ohne neue Erscheinungen wahrzunehmen. Auf diesem Punct angelangt, wurde das Ganze der Abkühlung überlassen, um die Veränderung zu bestimmen, welche die Säure in diesem Zeitraume ihrer Zersetzung erlitten hatte."

„Der Rückstand war sichtlich verkohlt; die Farbe war aschgrau; man unterschied mit blosen Augen eine Menge kleiner krystallinischer Blättchen. Mit kochendem Wasser behandelt, war eine grosse Menge davon erforderlich, um ihn zu lösen, was unmittelbar bewies, dass man nicht mehr mit der ursprünglichen Säure zu thun hatte. Diese Lösung, welche ohne Gasentwickelung vor sich ging, wurde kochend filtrirt; sie liess beim Abkühlen eine grosse Menge eines leichten krystallinischen Pulvers von gelblicher Farbe fallen, welches alle Eigenschaften der ehemaligen Para-Mekonsäure besass."

„Ich habe diesen Versuch nur ein einziges Mal angestellt, und obwohl ich mit grosser Sorgfalt zu Werke gegangen bin, so will ich doch nicht die positive Behauptung wagen, das Wasser sei ein constantes Erzeugniss dieser Zersetzung durch Feuer; wenn aber, wie ich alle Ursach zu glauben habe, dieses sich bestätigen sollte, so könnte man als wohl erwiesen betrachten, dass der Unterschied beider Säuren nicht blos durch Kohlensäure auszudrücken sei. Es kann jedoch gar kein Einwurf stattfinden, wird man sagen, gegen eine Elementar-Analyse, wenn deren Resultate von einem Manne, wie Liebig, verbürgt werden. Und auch ich bin innig überzeugt, man könne nicht besser thun auf dem gegenwärtigen Standpuncte; wer aber möchte behaupten, dass unsere analytischen Methoden, denen schon so viele glückliche Verbesserungen zu Theil geworden, nicht fähig wären, noch neue zu erhalten, und dass wir wirklich in dieser Beziehung die äussersten Grenzen der Genauigkeit erreicht haben? Ohne Zweifel Niemand."

Auch wir unterschreiben diesen letzten Satz des achtungswerthen französischen Chemikers aus voller Ueberzeugung

dennoch können wir der Folgerung nicht beistimmen, welche er aus obigem Versuche abzuleiten geneigt ist. Vielmehr müssen wir zuerst bedauern, dass es Herrn Robiquet nicht gefallen hat, die Einrichtung seines Apparates genauer auseinanderzusetzen, um beurtheilen zu können, ob die Hitze, durch die ganze Masse der Säure gleichmässig vertheilt, einwirkte; ferner, dass die entwickelten Gase nicht geprüft wurden, ob sie wirklich einzig und allein aus Kohlensäure bestanden, und dass überhaupt der Versuch nicht so geleitet wurde, dass qualitativ und quantitativ scharf bestimmte Resultate erhalten wurden. Die aschgraue Farbe, die sichtlichen Zeichen der Verkohlung, deuten offenbar auf theilweise Zerstörung der Säure, wobei das Auftreten von Wasser nicht befremden kann. Dann aber wird neben Kohlensäure auch Kohlenoxydgas sich verflüchtigt haben; denn $C_7 H_4 O_7$ ist $= 2 (H_2 O) + 5 (CO) + C_2$; anderer dabei möglicher Combinationen nicht zu gedenken. Auch deuten die weisslichen Dämpfe auf Bildung von Pyro-Mekonsäure, wobei, wie wir oben gesehen haben, selbst wenn wir Robiquet's Formel für diese Säure zu Grunde legen, 1 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Wasser aus jedem Aeq. Mekonsäure entstehen. Denken wir uns ferner die Hälfte der Mekonsäure in Pyromekonsäure verwandelt, so erhalten wir aus 2 Aeq. Mekonsäure

$$\begin{array}{lll} 1 \text{ Aeq. Mekonsäure} & = C_7 + H_4 + O_7 \\ + \frac{1}{2} \text{ - Pyro-Mekonsäure} & = C_5 + H_3 + O_2 \frac{1}{2} \\ \hline & = C_{12} + H_7 + O_9 \frac{1}{2} \end{array}$$

d. h. 1 Aeq. Meta-Mekonsäure ($= C_{12} H_8 O_{10}$) weniger ½ Aeq. Wasser, welches entweder während der Operation selbst schon oder erst bei der nachherigen Auflösung im Wasser gebunden werden könnte, indem dann in diesem letztern Falle ein ähnliches Verhältniss des Rückstandes zur Meta-Mekonsäure stattfinden würde, wie bei der Citronensäure in mehreren starkerhitzten citronsauren Salzen zur wasserleeren Citronensäure. Diess könnte erklären, warum, wie es scheint, keine oder vielmehr nur eine geringe Menge von Pyromekonsäure in dieser hohen Temperatur sublimirt. Ohnehin fehlt es in dieser Beziehung an genaueren Bestimmungen. Auch die Verschiedenheit der Resultate, welche eine allmälig erhöhete und

rasch gesteigerte Temperatur beider Gallussäuren bewirkt, verdient hier Beachtung. Uebrigens sieht man, dass die scheinbare Analogie beider Processe bei den Mekon- und den Gallussäuren keinen vollständigen Parallelismus darbietet; das Verhalten der Pyro-Mekonsäure zur Meta-Mekonsäure ist vielmehr bis auf einen gewissen Grad das Umgekehrte von dem der Pyro-Gallussäure zur Meta-Gallussäure; eine andere, die Sättigungscapacität betreffende, Verschiedenheit der modificirten Säuren ist bereits oben angedeutet worden.

Jedenfalls verdient das Verhalten und die Zusammensetzung der Pyro-Mekonsäure *) und jener braunen färbenden Substanz noch genauere Untersuchung, die wir vielleicht von Herrn Liebig zur Vervollständigung der Acten dieser interessanten Processe erwarten dürfen.

Schlüsslich verdient noch folgende Bemerkung Robiquet's hier einer Erwähnung:

„Ich würde mich daher wohl gern," fährt er an der vorhin angezogenen Stelle (s. oben S. 289.) fort, „neuen Untersuchungen über die Mekonsäuren hingeben, fände ich mich nicht durch einen sonderbaren Umstand, den ich mir nicht zu erklären weiss, gänzlich entblösst von mekonsaurem Kalk. Seit Bekanntmachung meiner Abhandlung bediene ich mich zur Ausziehung des Morphin des Verfahrens von Grégory und Robertson **), und dennoch habe ich, man denke, beinahe 3 Centner Opium bearbeiten lassen, ohne mekonsauren Kalk ausscheiden zu können. Es war in Folge der Doppelzersetzung mit salzsaurem Natron ***) durchaus nichts Anderes als schwefelsaurer Kalk zu sammeln. Diese Thatsache dient der vor langer Zeit schon von Dupuy, Apotheker zu Paris, ausgesprochenen Meinung zur Stütze, welcher behauptet hat, das Morphin sei als schwefelsaures, und nicht mekonsaures, Salz im Opium vorhanden. So viel ist ganz gewiss, dass dieser junge Chemiker zu wiederholten Malen schwefelsaures Morphin

*) Robiquét berührt auch noch eine andere, nicht genauer untersuchte krystallinische Substanz, die er bei Darstellung der Pyromekonsäure erhielt. (Vgl. *N. Jahrb.* 1833. VII. 391.)

**) *N. Jahrb. d. Ch. u. Ph.* 1833. VII. 297 u. 326.

***) Soll wohl heissen: „mit salzsaurem Kalk."

erhalten hat, als er concentrirte Opium-Lösungen lange sich selbst überliess. Da es aber anderseits eben so feststeht, dass man bei Behandlung des Opiums mit salzsaurem Kalke häufig mekonsauren Kalk enthält, welcher mit schwefelsaurem Kalke vermengt ist: so ist wohl vorauszusetzen, das Morphin befinde sich bald als schwefelsaures, bald als mekonsaures Salz darin; und es ist sogar sehr wahrscheinlich, dass in den meisten Opiumsorten beide Salze gleichzeitig vorkommen. Wie dem auch sei, so war ich doch aus Mangel an Material nicht im Stande, neue Mekonsäure zu bereiten, und ich sah mich daher gezwungen zu erwarten, dass günstigere Umstände mir gestatten werden diese Arbeit wieder aufzunehmen."

„Einen glücklichen Ersatz dafür gewährte der Umstand, dass ich bei meinen letzten Arbeiten mit Opium eine ziemlich grosse Menge Codeïn sammeln konnte, und es hat mir nun grössere Befriedigung gewährt, da ich es in sehr reinem und vollkommen krystallisirtem Zustand erhalten habe, in Form gerader Prismen mit rhomboïdaler Basis, bald abgeplattet, bald verlängert und mehr als 6 Linien Seite." — Man wird sich erinnern, dass Herr Couërbe ein ähnliches Wechselverhältniss hinsichtlich des Vorkommens zwischen Mekonin und Mekonsäure in verschiedenen Opiumsorten beobachtet hat. (Vgl. *N. Jahrb. d. Ch. u. Ph.* VII. 303.)

„Ich werde diesen Umstand benützen," schliesst Herr Robiquet, „dieses schöne Product, wovon ich Anfangs nur eine sehr kleine Menge erhalten hatte, und das so zu sagen nur angedeutet ist in meiner Denkschrift, mit Sorgfalt zu studiren." — In dem *Journ. de Chim. méd.* Dec. 1833. S. 748 finden wir bereits angemerkt, dass Herr Robiquet der *Soc. de Pharm.* in ihrer Sitzung am 6. Nov. vorigen Jahres sehr schöne Proben von Codeïn und von Doppelsalzen desselben mit Morphin vorgelegt habe.

(Fortsetzung folgt.)

Metallurgie.

I.

Ueber den Guss der Bronzegeschütze,

von

Dr. Moritz Meyer.

In einer früheren Reihe von Abhandlungen (Erdm. Journ. Bd. 10 u. 11) bezeichnete ich den jetzigen Standpunkt der Kunst Bronzegeschütze zu giessen. Es boten sich dabei noch manche Räthsel, die bei der damaligen Kenntniss von der chemischen Zusammensetzung des Bronzes nicht zu lösen waren. Namentlich ist hieher zu rechnen das Erscheinen der sogenannten Zinnflecke, die verschiedenen quantitativen Verhältnisse von Kupfer zu Zinn in Ein und demselben grossen Bronzestück, und ferner die geringe Haltbarkeit einzelner, besonders der neueren französischen Bronzegeschütze im Vergleich mit älteren französischen und noch jetzt in andern Ländern gegossnen Geschützen.

In neuerer Zeit ist es mir, wie ich glaube, gelungen die Art, wie sich Kupfer und Zinn mit einander verbinden, zu ermitteln. Die Resultate meiner Untersuchungen gab ich in einer im 18ten Bande von Erdm. Journ. befindlichen Abhandlung; durch diese Ermittlung wurde die Bildung von Zinnflecken und die ungleiche, und zwar constant ungleiche Vertheilung des Zinns im Bronze von selbst verständlich, und es bleibt jetzt nur noch übrig zu versuchen, den Einfluss der Zinnmenge bei verschiedner Grösse des Geschützes, und gegebner Gussprocedur näher zu erörtern, um so vielleicht die räthselhaften Erscheinungen in Bezug auf die Haltbarkeit des Bronzegeschützes aufzulichten zu können. — Da jetzt die Natur der Verbindung erkannt ist, so werden sich die Gesetze, denen sie unterliegt, vielleicht auf theoretischem Wege leichter als auf dem des Ver-

suches ermitteln lassen, was um so wünschenswerther ist, als der Versuch nur im Grossen, durch den Guss wirklicher Geschütze, und durch ein Beschiessen mit vielen 1000 Schüssen angestellt werden könnte, und wir, namentlich in dem grossartigen Versuche von Douay 1786 einen deutlichen Beweis haben, wie man etwa 150,000 Thaler verexperimentiren kann, ohne irgend einen Aufschluss über den fraglichen Gegenstand zu erhalten.

Man hat in neuerer Zeit in einigen Ländern fast die Hoffnung aufgegeben, haltbares Bronzegeschütz darstellen zu können, und es sind deshalb wiederholt Versuche mit 3 und 4fachen Legirungen oder mit mechanischen Aneinanderfügungen verschiedener Metalle vorgenommen worden. Der Erfolg war immer wenig günstig, und die Schwierigkeit, die man jetzt schon im Legiren zweier Metalle findet, würde gewiss noch bedeutend durch den Zusatz eines dritten Elements gesteigert werden. Andrerseits zeigen die Bronzegeschütze andrer Länder eine vollständig genügende Haltbarkeit; ein Beweis, dass man nicht in der Ferne zu suchen brauche, was man verlangt, sondern dass die Nähe es schon gewährt. Worin es nun aber liegt, dass ein scheinbar gleiches Verfahren im Gusse so ungleiche Resultate geben könne, das ist das eigentlich hier zu lösende Räthsel.

In der angeführten späteren Abhandlung zeigte ich, dass Kupfer mit Zinn nur *eine* chemische Verbindung, die von 1 Mischungsgewicht Zinn auf 4 M. G. Kupfer oder 31,55 : 68,45, eingehe, dass diese, die wir *Legirung* nennen wollen, sich mit Kupfer oder Zinn mechanisch mengen könne, wodurch 2 analoge Reihen von Gemischen entstehn, und dass das Geschützbronze, das Glockengut u. s. w. Glieder der einen Reihe der Mischung, nämlich der von Legirung und Kupfer seien.

Leider sind die Gesetze der mechanischen Mengungen noch sehr wenig untersucht. Nimmt man die sich hier bietende Gelegenheit wahr, eine solche Mischung zu beobachten, so findet man, wenigstens für den vorliegenden Fall, folgende Anhaltspunkte:

1) Der schwerer schmelzbare Theil wird in der Mischung leichtflüssiger, doch erstarrt er immer noch früher als der leicht schmelzbare.

2) Specifisches Gewicht und Cohäsionszustand liegen ziemlich im arithmetischen Mittel.

3) Das Gemenge kann, wenn es beim Erstarren gemengt bleibt, bei gewissen Zahlenverhältnissen eine Structur annehmen, die keinem der beiden Gemengtheile eigenthümlich ist; es scheint wenigstens, als sei der krystallartige Bruch des guten Bronzes von etwa 31 p. C. Legirung (10 Zinn), der sich wesentlich von jedem andern durch die rauhen leinewandartig gegitterten Krystallflächen unterscheidet, etwas ganz eigenthümliches, was kaum aus den Krystallen der Legirung und der fasrigen Structur des Kupfers als Mittelzustand hervorgegangen sein kann.

4) Diese Eigenschaften zeigen sich um so charakteristischer, je inniger die mechanische Mengung ist.

Aus der ersten Eigenschaft geht hervor, dass das Gemenge beim Erstarren nur dann in seiner innigen Mengung bleiben kann, wenn an allen Theilen die Erstarrung gleichzeitig eintritt und fortschreitet; es ist aber gleichviel, wie *schnell* dies geschieht. Jedenfalls erstarrt zwar auch hier der schwerschmelzbarere Theil zuerst, da aber die Zusammenziehung desselben dabei nach allen Seiten hin gleich ist, so müssen die Partikeln des noch flüssigen 2ten Gemengtheiles an ihrer Stelle bleiben. Langsame oder sehr rasche Erkaltung hat daher gleiche Wirkung, wenn sie nur überall gleichzeitig und in gleichem Maasse statt hat.

Geht aber die Erstarrung von einem Punkte aus, oder geschieht sie an verschiedenen Theilen verschieden schnell, so zieht sich da, wo die Erstarrung zuerst eintritt, der schwerschmelzbarere Theil auf eine Seite zusammen, von der andern ist noch keine Gegenspannung vorhanden, der noch flüssige 2te Gemengtheil wird daher dorthin gedrückt, und es bildet sich nun an der Erstarrungsstelle eine Mengung, die ärmer an dem leichtflüssigeren Gemengtheil ist, als die übrigen. Geht diese von Einem Punkte ausschreitende Erstarrung langsam vor, so wird die Mengung innig gemischt bleiben, nur dass sie nach dem Erstarren, je weiter vom Anfangspunkte sie entfernt liegt, desto reicher am leichtflüssigen Gemengtheil sein wird. Geht diese einseitige Erstarrung aber sehr rasch vor sich, so wird,

je mehr die Erstarrung vorrückt, und je mehr daher schon Partikeln des leichtflüssigen Theils vorgedrückt worden, die innige Verbindung desto mehr aufgehoben werden, und es werden sich diese Partikeln anfangen an einzelnen Stellen zu sammeln, oder sie werden in Risse, welche sich beim Erstarren des strengflüssigen Gemengtheils bildeten, hineinlaufen, und diese Ausscheidungen werden von Stelle zu Stelle grösser werden.

Diese Einwirkung der ungleichzeitigen Erstarrung wird jedesmal verschwinden, wenn einer der beiden Gemengtheile bedeutend quantitativ vorwaltet; doch wird das Maximum der Wirkung nicht bei *gleichen* Theilen beider liegen, da die strengflüssigere Substanz allein die materia peccans ist, sondern es wird das Maximum ziemlich innerhalb der Grenzen liegen müssen, wo der leichtflüssige Gemengtheil nur $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$ der Mengung bildet.

Wenden wir diess auf das Geschützbronze an, so ergiebt sich Folgendes. Im Schmelzofen ist das Gemenge mehr gleichartig und völlig innig gemischt; denn das specifische Gewicht beider geschmolzner Metalle (der Legirung und des Kupfers) ist nur wenig von einander verschieden und Flüssigkeiten der Art pflegen sich von selbst innig zu mischen. So kömmt das Gemenge in die Form. Soll es völlig innig gemengt bleiben, so müsste die Erkaltung völlig gleichzeitig durch die ganze Metallmasse geschehen, gleichviel wie rasch. Hierin liegt ein Vortheil des ehemals üblichen Kerngusses, wo die Erkaltung von Innen und Aussen gleichzeitig begann, die Erstarrung daher bei weitem mehr der allgemein gleichzeitigen sich näherte, als beim Massivguss, wo sie nur von Aussen nach innen vorschreitet; dieser Vortheil musste, wie es auch wirklich der Fall ist, sich in dem Maasse mehr hervorstellen, als die Masse des Geschützes grösser war; daher zeigt der Massivguss seinen Nachtheil am meisten beim groben Geschütz, bei den 16 und 26 pfdgen Kanonen. Eben so musste der Nachtheil sich um so grösser zeigen, je mehr die Legirungsmenge im Gemisch sich von $\frac{1}{4}$ (25 Legirung oder 8 p. C. Zinn) entfernte und dem $\frac{1}{2}$ (50 Legirung oder 16 p. C. Zinn) näherte. — Hat man also durch andere Gründe veranlasst diesen Vortheil aufgegeben, und will man sich der ungleichzeitigen Erkaltung bedienen, so muss nach dem Obigen mit aller Sorgfalt darauf

gehn werden, dass sie möglichst langsam von aussen nach innen fortschreite, und zwar in dem Maasse mehr, als der Gehalt an Legirung grösser ist, namentlich wenn er sich dem Maximo der leichten Absonderung, was etwa bei ⅜ also 36 p. C. Legirung oder 12 Zinn liegen wird, nähert. Nimmt man stark wärmeleitende Formen, so steigt selbst bei nur 30 p. C. Legirung eine weisse Metallmasse mitten aus der Achse des Rohrs, oft sogar sprungweise heraus, und man wird nur ein Gemenge von vielem Kupfer und sehr weniger Legirung, und zwar diese nesterweise in das Kupfer eingelagert, in der Form behalten. Je langsamer die Wärmeableitung dagegen geschieht, desto weniger wird das richtige Verhältniss gestört werden. Beim kleinen Geschütz wird, wie erwähnt, der Unterschied der Erkaltung niemals so stark hervortreten als beim grossen, beim heissen Guss weniger, als wenn das Metall kalt war *).

Man möge aber die einseitige Erkaltung noch so langsam eintreten lassen, eine gewisse Aussonderung wird immer statt haben, also die Achse des Rohrs immer zinnreicher ausfallen als die äussere Fläche, und der Legirungsgehalt überhaupt von aussen nach innen zunehmen; diess wird bei gleichen Formen u. s. w. in dem Maasse stärker sein, als das Geschütz grösseren Durchmesser hat. Da nun die Mitte des Geschützes herausgebohrt wird, so wird jedenfalls ein grosses Geschütz dadurch mehr an absolutem Legirungsgehalte verlieren als ein kleines, also aus einer kupferreicheren Mengung bestehn als das kleine, wenn sie auch beide aus demselben Gemenge gegossen sind. Diess wird in so höherem Maasse statt haben, als die Menge der Legirung sich dem Maximo nähert, und je schneller die einseitige Erstarrung vorschreitet.

Betrachten wir nun die 2te Eigenthümlichkeit der mechanischen Mengung, — dass ihre Cohäsionszustände ziemlich nahe dem arithmetischen Mittel der beiden Theile gleich kommen —

*) Beim Guss mit heissem Metall sondert sich an der äussern Fläche viel weisses Metall ab; es zeigen sich aber fast *nie* Absonderungen im Innern. Diese Ausscheidung von Aussen wird deshalb eben bei heissem Metall am grössten, weil die oberflächliche Zusammenziehung hier heftiger ist als bei kaltem Metall, wenn in beiden Fällen die Form gleiche Temperatur hat.

ten Menge zu halten, so geht das letztere aus allem dem oben Gesagten als das unbedingt Gefährlichere hervor; denn je mehr Legirung innerhalb der gestellten Grenzen die Mengung hat, desto langsamer muss die Abkühlung sein, oder desto höher die Temperatur, wenn nicht Absonderungen eintreten sollen; und desto mehr ist ein Springen zu befürchten; auch treten alle Uebelstände des zu starken Zusatzes, *das Auftreiben, das Ausfressen der Stellen* vor der Ladung, viel früher ein, als das Trennen in Folge allmählig fortschreitender Ausdehnung und die Bildung des eingedrückten Kugellagers, wie es bei weichen Geschützen statt hat; desshalb müssen auch Geschütze mit zu vieler Legirung im Allgemeinen früher unbrauchbar werden und schlechter schiessen als die mit zu weniger; namentlich wird diess bei grossen Geschützen der Fall sein.

Zum Guss guten Bronzegeschützes gehört daher möglichst hohe Temperatur, sehr langsames und gleichmässig fortschreitendes Erkalten, und eine bestimmte Mengung von Legirung und Kupfer an der Seelenwand, die sich, wie wir sahen, mehr an der Grenze der geringeren Beimengung von Legirung (.. p. C.) als an der grösseren (40 p. C.) halten muss, aber sie niemals erreichen, oder unter dieselbe herabsinken darf. Sehr grosse Geschütze, z. B. Mörser, müssen, wenn sie mit kleinen aus gleichem Metallgemenge gegossen werden sollen, über einen Kern gegossen werden der um so viel kleiner als die Bohrung, dass alle entstehende Gallen noch in den Bohrungsraum fallen. Will man diess nicht, so muss man die Mengung im Ofen für die grösseren Geschütze etwas legirungsreicher einrichten als für die kleinen, dann wird die Seelenwand in beiden Fällen nahe gleich legirungsreich ausfallen.

Schlecht verbrennendes Pulver giebt viel Gas (Kohlenoxydgas) und wenig erhöhte Temperatur; gut verbrennendes giebt wenig Gas (kohlensaures) und hohe Temperatur; ersteres (schlechtes Pulver) ist daher gefährlicher für ein Geschütz, das wenig Legirung enthält (weil es stärker auftreibt), letzteres (gutes) für legirungsreiches Geschütz, theils weil es zerschmetternd wirkt, theils weil die hohe Temperatur die vorwaltende Legirung leicht zerstört und schwammige Stellen bildet, die hier bei der grossen Menge Schwefelkalium, die im Rückstande des guten Pulvers bleibt, doppelt gefährlich werden, da ...

.. fein vertheilte rauhe Kupfer gleich zu Schwefelkupfer .. Zu *kupferreiches* Geschütz wird daher gutes raschver-..ndes Pulver, zu *legirungsreiches* dagegen schlechtes, ..gsam verbrennendes besser vertragen können als umgekehrt.

Es mögen nun noch zur Unterstützung des Obengesagten ..ge Beispiele aus den vorhandnen Erfahrungen folgen.

Einige Geschütze, die die gewöhnliche Probeladung nicht ..halten konnten, hatten 19 bis 24 p. C. Legirung und wa-.. mit sehr mittelmässigem Pulver beschossen worden; sie ris-..auf.

Einige französische Geschütze, die 48 p. C. Legirung hat-.., sprangen in Toulon gleich beim ersten Probeschuss, die .. hatten, beim 2ten, die 31 bis 36 hatten, später. Alle fran-..sche Geschütze (sie haben ohngefähr 32 bis 36 p. C.) hiel-.. das neue Pulver (das sehr schnell verbrannte) nicht aus; ..ssen auf.

Deutsche Geschütze, die 27 bis 28 p. C. Legirung haben, .. viele 1000 Schuss und zwar gleich gut mit langsam .. schnell verbrennendem Pulver.

Die Engländer klagten früher über ihr Bronzegeschütz, ..thielt 33,9 p. C.; die Franzosen klagen noch jetzt, sie .. dem Geschütz vorschriftsmässig 31,3, zuweilen aber bis .. C. Die Deutschen hatten nie Ursache zu klagen, sie ge-.. ihrem Geschütz 28,5 p. C. — Die alten Krellerschen ..ischen Geschütze hielten gut; ihre Legirung bestand aus .. Kupfer, 9 Zinn, 6 Messing. Zink findet man in den alten ..zösischen Geschützen kaum, es wurde das Messing daher ..scheinlich bei der hohen Temperatur im Ofen zerlegt, das .. entwich und es blieb etwa 4 Kupfer übrig, also 104 ..er zu 9 Zinn, mithin etwa 25 p. C. Legirung, was, da .. über den Kern goss, etwa der Legirung von 28 beim ..vguss gleichkommen mag. — In einer kleineren Artille-..gess man, so lange dem Giesser die Legirung bloss im All-..meinen auf 10 p. C. Zinn angegeben war, sehr gutes Ge-..ütz; es zeigte sich später bei wiederholten Analysen, dass es nur .. bis 9 p. C. Zinn (25 bis 28 Legirung) hatte; es wurde, .. man diess für einen Nachtheil hielt, bestimmt, dass das Bronze

mindestens 10 p. C. Zinn haben, und dass diess jedesmal durch chemische Untersuchung controllirt werden sollte. Die Giesser sah sich dadurch genöthigt, mehr Zinn zu nehmen, und alle Geschütze erhielten nun Zinnflecke (Aussaigerungen).

II.

Ueber Ammonium-Amalgam, so wie über die Amalgame von Eisen, Baryum und Strontium

von

Rudolph Boettger in Mühlhausen.

Schon *Davy* sagt in einer 1808 mitgetheilten Abhandlung über die Zersetzung der Erden und über Ammonium-Amalgam *): „liess ich Quecksilber, das mit einer kleinen Menge *Kalium*, *Natrium*, *Baryum* oder *Calcium* verbunden war, auf angefeuchteten Salmiak einwirken: so entstand ein Amalgam, das den *sechs*- und *siebenfachen* Raum des Quecksilbers einnahm, und sehr viel mehr von der Basis des Ammoniaks zu enthalten schien, als das, welches durch die elektrischen Kräfte erzeugt worden war.“ — Ich habe bei vergleichenden Versuchen mit Kalium- und Natrium-Amalgamen die Beobachtung gemacht, dass letzteres zur Darstellung des Ammonium-Amalgams noch kräftiger wirkt. Ich bereitete das Kalium- oder Natrium-Amalgam, indem ich zu den unter rectificirtem, wasserhellem Steinöl aufbewahrten Alkalimetallkügelchen eine an Gewicht ohngefähr 100mal mehr betragende Masse wohlgereinigten Quecksilbers schüttete, das die Stoffe enthaltende Gläschen über einer Lampe erhitzte und umschüttelte, bis sich das Kalium oder Natrium mit Quecksilber verbunden hatte. Brachte ich nun einen Klumpen von Natriumamalgam, der ohngefähr 4 Linien an Durchmesser hatte, in ein Uhrglas und übergoss diesen mit

*) S. Gehlen's Journ. der Ch., Ph. u. Min. Bd. 9. S. 302. Gilbert's Ann. d. Ph. Bd. 33. S. 250.

[illegible] gesättigten Lösung gereinigten Salmiaks, so dass das Natriumamalgam davon bedeckt war: so sah ich etwa in einer halben Minute den Natriumamalgamtropfen mindestens zur [illegible]fachen Grösse anwachsen, so dass er zuweilen die Grenze des zum Versuch angewandten Uhrglases überschritt. Eine Lösung des kohlensauren Ammoniaks, statt Salmiaks angewandt, schien mir minder kräftig zu wirken. Der auf diese Weise gewonnene Körper zersetzt sich ein wenig schneller als der mittelst Kalium gewonnene. Sonst ist er, seine grosse Porosität und die grössere Menge des aufgenommenen Ammoniaks und Wasserstoffs abgerechnet, dem durch Kaliumamalgam dargestellten vollkommen gleich.

Da ich nun zur Darstellung des Ammoniumamalgams *Natriumamalgam* weit wirksamer fand, als *Kaliumamalgam:* so bediente ich mich bei allen den nachfolgenden Versuchen, bei welchen des Kaliums nicht ausdrücklich gedacht ist, durchgehends des erstern, und zwar eines solchen, in welchem genau [illegible]1 Natrium enthalten war. Ich bereitete mir dasselbe aber nicht mehr durch Zusammenschmelzen von Natrium und Quecksilber unter Steinöl, sondern brachte beide Metalle in ganz [illegible]freiem Zustande in einen mit einem hölzernen Deckel versehenen trocknen Serpentinmörser, in welchem ich ihre Vereinigung durch ein schnelles und starkes Umrühren mit der durch den Deckel führenden Keule bewirkte. Die Vereinigung erfolgte gewöhnlich schnell unter einem zischenden Geräusche, [illegible] stets mit bedeutender Licht- und Wärmeentwicklung begleitet. Der eine Theil des auf diese Weise dargestellten Amalgams war durchgängig fest, der grössere Theil jedoch flüssig. Um nun beide zu einem homogenen Ganzen zu vereinigen, brachte ich sie möglichst schnell aus dem Mörser in ein mit gereinigtem Steinöl angefülltes Gläschen, welches ich über einer Lampe sodann schwach erhitzte. Die so gewonnene Masse war bei + 17° R. noch dickflüssig *) und bedurfte,

*) Ein aus 60 Thl. Quecksilber und 1 Thl. Natrium bestehendes Amalgam glich bei + 17° R., so zu sagen, einem festen Breie; eins aus 80 Quecksilber und 1 Natrium war breiartig, nicht flüssig; eins aus 100 Quecks. und 1 Kalium war vollkommen fest, aus 140 Quecksilber und 1 Kalium sehr hart, aus 180 Quecks. und 1 Kalium bröck-

wenn die Temperatur sank, nur einer schwachen Erwärmung, um die so eben erwähnte zu den folgenden Versuchen überaus geeignete flüssige Form wieder zu erlangen. Gerade wie es bei einer aus Kupfer und Zink construirten Voltaischen Säule einer verhältnissmässig geringern Masse Zinks bedarf, um eine grössere Masse Kupfer in Wirksamkeit zu setzen, ebenso vermochte ich auch mit dem oben bezeichneten flüssigen Amalgame die Reduction anderer Metalle weit leichter einzuleiten, als wenn ich mich eines ganz festen Amalgams, d. h. eines solchen, in welchem eine verhältnissmässig geringere Menge des electronegativen Metalls (des Quecksilbers) enthalten war, bediente. Was nun die Darstellungsweisen der in Frage stehenden Amalgame selbst betrifft, so werde ich solche sofort der Reihenfolge nach jetzt aufführen.

I. Eisenamalgam.

Bekanntlich gelang die Darstellung eines solchen bisher sehr schwierig und nur unter ganz besondern Handgriffen. Auf folgendem höchst einfachen Wege ist mir's jedoch geglückt, ein ganz vorzügliches, stark eisenhaltiges Präparat darzustellen. Man bringe in eine vollkommen gesättigte klare Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls in destillirtem Wasser das oben beschriebene, von Steinöl mittelst feinem Löschpapier wohl befreiete 0,01 Natrium enthaltende Amalgam, so tritt fast augenblicklich eine ziemlich starke Reaction ein, während welcher das Natriummetall sich in schwefelsaures Natron verwandelt, Hydrogen entweicht, und das Eisen in äusserst fein ver-

lich, zum Theil fest und krystallisirt, aus 230 Quecks. und 1 Kalium dickflüssig und glich hinsichtlich seiner Consistenz dem $^1/_{100}$ Natrium enthaltenden Amalgame. Eine *Kaliumlegirung*, aus 5 Kalium und $^1/_2$ Natrium bestehend (durch Zusammenschmelzen beider Körper unter rectificirtem Steinöl gewonnen), war bei + 6⁰ R. wie Quecksilber flüssig, schwerer jedoch als rectificirtes Steinöl und formte sich unter diesem jedesmal zu einer silberfarbenen Kugel, obgleich Gay-Lussac und Thenard bei einem Versuche, wo sie eine Legirung aus Kalium und Natrium im Verhältnisse von 10 : 1 bereiteten, diese Legirung specifisch leichter fanden als abfiltrirtes Steinöl (s. Gehlen's Journ. Ch., Ph. u. Min. Bd. VII. S. 649). Durch einen Zusatz von 100 Quecks. erhärtete das Ganze zu einer überaus festen Masse, was gewiss auch schon durch Hinzufügung einer weit geringern Mengen Quecksilbers geschehen sein würde.

theiltem Zustande sich mit dem Quecksilber verbindet. Das Amalgam, welches nach dem Aufhören der Wasserstoffgasentwicklung, d. h. nach Verlauf von nur wenigen Minuten, völlig ausgebildet erscheint, ist ziemlich dickflüssig, folgt namentlich wenn man es in kleine Kügelchen theilt, einem Magnete von etwa 20 Pfund Tragkraft überaus leicht, umzieht sich, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, mit einer äusserst dünnen schwärzlich grauen Oxyddecke, kann aber, ohne dass man eine gänzliche Zersetzung des Amalgams zu befürchten hätte, eine längere Zeit an derselben liegen gelassen werden. Einer Destillation unterworfen, geht Quecksilber über und Eisen bleibt in Pulverform zurück. Erhitzt man das Amalgam allmählich und mit Vorsicht in einem Uhrglase über einer Spirituslampe, und durchknetet oder durchrührt es gleichzeitig mit einem gläsernen Stäbchen, so wird man dabei von einer überaus schönen Lichterscheinung überrascht, indem durch die erhöhete Temperatur, und begünstigt durch das Oxygen der atmosphärischen Luft, das in dem Amalgame in äusserst fein vertheiltem Zustand befindliche Eisen sich zu kleinen leuchtenden Sternchen entzündet und ohne Geräusch zu Oxydul verbrennt.

II. *Baryumamalgam.*

Dieses Amalgam erhält man äusserst leicht und überaus schnell, wenn man Natriumamalgam mit einer vollkommen gesättigten Lösung des Chlorbaryums *) in Wasser übergiesst. Bei der Bildung desselben findet meist nur eine äusserst schwache Gasentwicklung statt, nach deren Aufhören das Amalgam vollkommen ausgebildet erscheint. In diesem Zustande besitzt es, unter der Baryumchloridlösung gelassen, eine überaus rauhe, unebene Oberfläche, nimmt einen im Vergleich zu dem angewandten Natriumamalgam ungefähr um die Hälfte grössern Raum ein, und ist fest, lässt sich aber leicht mit den Fingern zu einem dünnen Breie, der dem Gefühle nach mit Sandsteinchen versetzt zu sein scheint, drücken. Länger als etwa 6, höchstens 10 Minuten darf man das vollkommen ausgebildete Amalgam nicht unter der Baryumchloridlösung, oder richtiger, unter

*) Mit salpetersaurem Baryt wollte mir die Darstellung desselben auf keine Weise gelingen.

dem Baryum- und Natriumchloridgemische liegen lassen, weil es sich sonst nach und nach wieder zersetzen würde. Man thut daher wohl, das Amalgam, sobald es den Grad seiner vollkommnen Ausbildung erreicht hat, möglichst schnell aus der dasselbe umgebenden Flüssigkeit herauszunehmen, es mittelst ganz feinen Löschpapiers genau abzutrocknen*), und ohne Zeitverlust sodann in eine mit rectificirtem Steinöl angefüllte kleine Retorte zu bringen. Das Baryumamalgam verwandelt sich, der atmosphärischen Luft einige Tage ausgesetzt und von Zeit zu Zeit mit einem gläsernen Spatel umgerührt, vollkommen in kohlensaure Baryterde von beinahe schneeweisser Farbe. Bringt man das Amalgam unter destillirtes Wasser, so zersetzt es dasselbe unter Bildung einer reichlichen Menge Wasserstoffgases. Prüft man nachher das Wasser durch schwefelsaures Natron auf Baryt, so erhält man eine nicht unbedeutende Quantität schwefelsauren Baryts.

Ueberschüttet man das Baryumamalgam mit einer concentrirten Salmiaklösung, so gewinnt man ein ziemlich voluminöses Ammoniumamalgam, welches sich von dem mittelst Kaliumamalgam dargestellten wenig unterscheidet.

Bringt man in ein mit einer gesättigten Kupfervitriollösung angefülltes Uhrglas ein im Durchmesser etwa 2 bis 3 Linien haltendes flüssiges Baryumamalgamkügelchen, so fängt dieses augenblicklich an zu rotiren, während die darüberstehende Kupfervitriollösung sich bedeutend trübt. Der sich gleichzeitig bildende, gleichsam aus dem Innern des Amalgamkügelchens in trüben Flocken hervorkeimende schwefelsaure Baryt nimmt wegen des ihm mechanisch beigemengten Kupferoxyduls und Kupferoxydhydrats nach und nach die verschiedenartigsten Farben an, so, dass der mit dem Amalgamkügelchen zunächst in Berührung stehende Theil zuletzt einem fortwährend im Wachsen begriffenen Moos-

*) In dem Augenblicke, wo man das Amalgam aus der wässrigen Baryumchloridlösung hervorzieht, entlässt es eine ziemliche Quantität aufgenommener Kochsalzlösung, und wird bei diesem Vorgange bedeutend flüssiger; durch's Gefühl nimmt man jedoch noch immer in demselben eine feste, wie Sandkörner anzufühlende Masse wahr. Sollte hier nicht das Baryum, wie beim Kaliumamalgam das Kalium, mit dem Quecksilber in 2 bestimmten Verhältnissen sich verbinden, und es demnach ein flüssiges und ein festes Amalgam geben?

gewächse gleicht. Die übrige kupferhaltige Flüssigkeit bewegt sich dabei so lange ununterbrochen in 2 entgegengesetzten regelmässigen Wirbeln, bis alles Baryum in schwefelsauren Baryt verwandelt ist, was oft erst, zumal wenn die Kupfervitriollösung nicht gesättigt war, nach Verlauf von 15 bis 30 Minuten geschehen zu sein pflegt.

III. *Strontiumamalgam.*

Dieses lässt sich eben so leicht wie das vorhin beschriebene Baryumamalgam mittelst des mit einer vollkommen gesättigten Lösung des Chlorstrontiums in destillirtem Wasser überschütteten Natriumamalgams darstellen. Nicht länger jedoch als etwa *2 bis 3 Minuten* darf man das Natriumamalgam auf die Chlorstrontiumlösung einwirken lassen, weil sich das während der Zeit bereits vollkommen ausgebildete Strontiumamalgam sonst bald wieder gänzlich zersetzen würde. Es lässt sich überhaupt der Zeitpunkt, in welchem das Amalgam vollkommen ausgebildet erscheint, nicht so ganz genau angeben, weil dasselbe gewöhnlich nie so fest wird als das Baryumamalgam, sondern meist nur einen etwas dickflüssigen Körper darstellt, der vom Anfange seiner Bildung an bis zu seiner gänzlichen Zersetzung unter der Chlorstrontiumlösung *ununterbrochen* eine starke Hydrogengasentwicklung veranlasst. Ebenso zerlegt das nach Verlauf von etwa 2 bis 3 Minuten aus der Chlorstrontiumlösung genommene, vollkommen ausgebildet erscheinende Strontiumamalgam, wie das Baryumamalgam, das Wasser, zumal wenn dasselbe mit einigen Tropfen irgend einer Säure zuvor versetzt worden war. Zur nachherigen Prüfung eines solchen Wassers auf Strontian bewährte sich ausser dem gleichfalls in Anwendung gebrachten schwefelsauren Natron und kohlensauren Kali, *phosphorsaures Ammoniak* als ein ganz vorzügliches Reagens. Der atmosphärischen Luft ausgesetzt, zerfällt das Amalgam *weit schneller* als das Baryumamalgam, oft schon nach Verlauf von 6 bis 10 Stunden, in Quecksilber und kohlensauren Strontian.

Ob sich *Antimon*, *Tellur*, und besonders *Nickel* und *Kobalt* mit dem Quecksilber auf die bereits angegebene Weise werde verbinden lassen, habe ich zur Zeit noch nicht versucht, werde jedoch späterhin, sobald meine Zeit es nur irgend er-

laubt, meine darüber gesammelten Erfahrungen mitzutheilen nicht verfehlen. *Magniumamalgam* aus schwefelsaurer, salzsaurer oder salpetersaurer Bittererde, so wie *Calciumamalgam* aus Chlorcalcium auf ähnliche Weise darzustellen, ist mir bis jetzt noch nicht geglückt; einige Versuche über Bildung von *Aluminium-Amalgam* aus Alaun gaben sehr zweideutige Resultate.

Seit 3 Wochen habe ich nun schon Baryum-, Strontium- und Ammoniumamalgam in ganz mit rectificirtem Steinöl angefüllten Gläsern stehen, ohne dass ich bis jetzt eine merkliche Zersetzung, besonders an dem erstern und letztern wahrgenommen hätte.

Mühlhausen, den 7. Decbr. 1833.

Nachschreiben

von

J. S. C. Schweigger.

Der Herr Verf. des vorhergehenden Aufsatzes hatte die Güte, mir Proben seiner Amalgame zu senden, welche jedoch, weil von leicht zersetzbaren Producten die Rede, das Schütteln beim Transporte, obwohl unter Steinöl befindlich, nicht zu ertragen vermochten. Diese mir gebotene Veranlassung ein Wort dem vorstehenden Aufsatze beizufügen, will ich übrigens dazu benutzen, um für denselben zunächst, wie es scheinen möchte, nur theoretisch interessanten Gegenstand auch die Aufmerksamkeit der Techniker zu gewinnen.

Schon im *Journal der Chemie und Physik* für 1814 (oder Bd. XII. der ältern Reihe S. 224.) machte ich auf die Wirksamkeit des elektrischen Stromes zur Beförderung der Metallverbindung aufmerksam. Es war dort nicht blos von Löthung, wo bei den bekannten Verfahrungsarten der Techniker förmliche galvanische Ketten vorkommen, sondern von Metalllegirungen überhaupt aus elektrischem Gesichtspuncte die Rede, eine Ansicht, welche sich durch die Lichterscheinungen bei dem Zusammenschmelzen der Metalle bewährt, da diese Lichterscheinungen, im Ganzen genommen, um so mehr hervortreten, je

weiter die Metalle in der elektrischen Spannungsreihe aus einander liegen. Namentlich aber auch das Eisenamalgam kam dort aus demselben elektrochemischen Gesichtspuncte zur Sprache, indem z. B. bei dem Verfahren von Arthur Aikin (welcher, um Eisenamalgam zu bilden, Eisen mit Zinkamalgam unter Beifügung salzsaurer Eisenauflösung zusammenreibt) offenbar Eisen und Zinkamalgam eine elektrische Kette bilden. Es versteht sich, dass auf diese Weise nur ein zinkhaltiges Eisenamalgam zu Stande kommen kann, wie das mit Natriumamalgam gebildete natriumhaltig sein wird.

Die Schwierigkeit der Amalgamation des Eisens schien mir längst aus einem eigenthümlichen Gesichtspuncte beachtenswerth. Diese Unamalgamirbarkeit ist nämlich ein Charakter aller *magnetischen* Metalle, worauf ich schon im *Journal der Chem. u. Phys. v.* 1814. (oder Bd. X. S. 368. in einer Note) die Aufmerksamkeit der Physiker hinzulenken suchte. Denn so wie Eisen zeigt sich auch *Nickel, Kobalt* und *Mangan* nur in galvanischer Kette (wo, wie wir nun wissen, das Quecksilber selbst magnetisch wird) amalgamirbar; und nach deren Aufhebung ist die Kraft, womit diese Metalle dem Quecksilber anhängen, bald verschwunden, so dass wirklich nur vorübergehende, nie feste und dauernde Verbindungen der magnetischen Metalle mit Quecksilber zu Stande kommen. Wenn der Magnetismus, wie Ritter im vierten Bande von Gilbert's Annalen zu zeigen suchte, mit der Cohäsion der Metalle zusammenhängt, so könnte bei den magnetischen Metallen die Schwierigkeit ihrer Auflösung in Quecksilber als Beweis der Cohärenz ihrer Theile aufgefasst werden. Der günstige Einfluss der Kälte auf den Magnetismus dieser Metalle würde dann gleichfalls auf die Erhöhung des elementaren Zusammenhangs durch grössere Annäherung der Theile zu beziehen sein, in welcher Hinsicht es interessant ist, dass Mangan erst durch Erkältung zu — 20° bis — 25° zum magnetischen Metalle wird (s. *N. Jahrbuch der Chem. u. Phys.* 1832, oder Bd. 65. S. 122.). Die Cohärenz aber habe ich längst, einer ganzen Reihe dargelegter Thatsachen gemäss, im Zusammenhange mit krystallelektrischen Gesetzen aufgefasst (s. *Journ. d. Ch. u. Ph.* Bd. 5. S. 49—74; Bd. 39. S. 214—250; Bd. 59. S. 299.), wodurch also die angeführten, sonst isolirt stehenden Erschei-

nungen bei den magnetischen Metallen, wenigstens auf eine erträgliche Weise, in den Kreis unserer Kenntnisse des Magnetismus und der Elektrizität eingereiht werden können.

Die Alkalimetalle lenkten sogleich nach ihrer Entdeckung die Aufmerksamkeit auf Amalgamation des Eisens. Schon in seiner ersten Abhandlung darüber sagt Davy *): „Das flüssige Amalgam aus Quecksilber und Kalium löst alle Metalle auf, die ich ihm aussetzte und in diesem Zustande von Verbindung wirkt das Quecksilber auf das Eisen und das Platin.“ Und dann sagt er vom Natrium: „Das Amalgam aus Quecksilber und Natrium scheint mit den andern Metallen dreifache Verbindungen zu bilden. Ich habe das Eisen und Platin damit versucht, die, wie ich zu glauben geneigt bin, mit dem Quecksilber in Verbindung bleiben, wenn sich durch Aussetzung an die Luft das Natrium davon getrennt hat.“ — Berzelius aber drückt sich in seinem Lehrbuche der Chemie über diesen Gegenstand also aus (Bd. 2. S. 394.): „Wird blankes Eisen in ein Kaliumamalgam eingetaucht, so wird die Oberfläche des Eisens sehr stark amalgamirt und das Amalgam bleibt anhangen so lange es Kalium enthält; aber wird es in Wasser getaucht, so dass das Kalium weggeführt wird, so scheidet sich das Quecksiber ab und lässt die Oberfläche des Eisens eben so polirt wie zuvor.“

Diese beiden ausgezeichneten Chemiker haben also die Ansicht, dass Alkaliamalgam sich unmittelbar mit Eisen durch chemische Verwandtschaft vereine, eine dreifache Verbindung eingehend, wie Davy sich ausdrückt. — Es wird aber dann schwer sein zu verstehen, wie es kommt, dass die Oberfläche des Eisens nicht einmal an Politur einen Verlust zeigt, wenn durch Zersetzung des einen der combinirten Metalle die Verbindung aufgehoben wird.

Erwägen wir aber, dass sowohl das Kalium- als Natriumamalgam sich an der Luft schnell zersetzt durch Feuchtigkeit, welche es anzieht: so werden wir die entstehende elektrische Kette, worin Kalium oder Natrium das positive Metall ist, während Quecksilber und Eisen im hohen Grade negativ werden, kaum abzuläugnen im Stande sein. Und dann ist die erhöhte Adhäsion des Eisens und Quecksilbers leicht zu verstehen, und

*) S. Gehlen's Journ. der Ch., Ph. u. Min. Bd. 7. S. 613 u. 621.

man begreift, warum nach Zersetzung des positiv elektrischen Metalls das Eisen mit unveränderter Politur sich zeigt. Bei folgender Art den Versuch anzustellen, welche ich seit mehreren Jahren in den Vorlesungen zeige, fällt die entstehende elektrische Kette recht in das Auge.

Schon im *Jahrbuche der Chemie u. Physik* 1826. (Bd. 3. S. 467.) gab ich eine Methode an, Natronmetall auf Wasser von gemeiner Temperatur zu verbrennen, welche sich auf Erhöhung der Oxydirbarkeit desselben durch Contact mit seinem Oxyde, also auf elektrische Verhältnisse gründet. Noch mehr kann die Oxydirbarkeit des Natriums durch Contact mit Quecksilber erhöht werden. Man bringe also einen Tropfen Wasser auf die Oberfläche des Quecksilbers und tauche durch diesen ein kleines an einer Messerspitze befestigtes Stückchen Natronmetalls ins Quecksilber. Unmittelbar erfolgt lebhafte Verbrennung unter Erscheinung eines gelben Lichtes, während gleichzeitig der ins Quecksilber unter dem Wassertropfen eingetauchte Theil des Natronmetalls sich mit diesem amalgamirt. Es bildet sich ein festes Natriumamalgam, das stark anhängt an der Messerspitze. Ueberaus leicht ist es, auf diese Weise die ganze Stahlklinge zu amalgamiren, sobald man nur dieselbe mit der bei Anstellung dieses Versuches sich von selbst bildenden Aetznatronlauge ganz schwach befeuchtet und dann Natriumamalgam darauf reibt. Dieses Aufreiben kann (wenn man die Beimischung von Zinkamalgam nicht scheut) mit einem Zinkstäbchen geschehen, wodurch die Negativität des Eisens oder Stahls erhöht wird, während zu gleicher Zeit, wie es scheint, die Anhaftung des Quecksilbers an Eisen an Dauer gewinnt. Es sind übrigens nur kleine Theile Natronmetalls erforderlich zur Einleitung dieser Adhäsion des Quecksilbers an Eisen, was auf den durch eine Reihe galvanischer Combinationen von mir dargelegten Satz hinausläuft, dass nur kleine Theile eines positiven Metalls erforderlich, um eine grosse Fläche des negativen in Action zu setzen.

Einer meiner wissenschaftlichen, vorzugsweise mit Metallurgie, aus technischem Gesichtspuncte, beschäftigten Freunde, der vor einigen Jahren bei einer Durchreise durch Halle eine meiner chemischen Vorlesungen besuchte, worin ich gerade diese Amalgamation des Eisens zeigte, machte die Bemerkung,

dass sich dieses Verfahren, die Oberfläche des Eisens auf eine, wenn gleich nicht bleibende, doch wenigstens einige Zeit lang dauernde Weise zu amalgamiren, bei der Vergoldung des Eisens werde benützen lassen. Bisher fehlt es bekanntlich an einem die Techniker befriedigenden Verfahren dazu, indem der Goldäther ihnen zu diesem Zwecke nicht genügen will, während andere Verfahrungsarten, die man in Vorschlag brachte, mit Verunreinigung des Goldes verbunden sind. In der That aber ist kaum zu zweifeln, dass, wenn man Goldamalgam mit etwas Natrium zusammenreiben will, man leicht dieses Goldamalgam auf Eisen oder Stahl werde auftragen können. Es wird dann nur auf die Erlernung der nöthigen Handgriffe und dabei besonders darauf ankommen, sogleich den rechten Augenblick zu ergreifen, wo dieses Amalgam gehörig zerflossen ist, um durch rasche Erhitzung zugleich Quecksilber und Natronmetall abzutreiben.

Auf alle Fälle verdient die Sache die Beachtung der Techniker. Was mich anbelangt, so waren es andere praktische Zwecke, welche mich zuweilen zur Amalgamirung von Eisen oder Stahlflächen veranlassten. Bei elektromagnetischen Versuchen nämlich sind dergleichen amalgamirte Flächen oft wünschenswerth. Da nun Herschel bei seinen Versuchen über Quecksilberbewegungen durch Elektricität annimmt, dass Alkaliamalgame bei Contact des Quecksilbers mit Aetzalkalien oft durch ganz schwache elektrische Kräfte gebildet werden, so kam ich auf den Gedanken, Eisen mit Aetznatronlauge zu befeuchten und mit einem amalgamirten Zinkstäbchen zu reiben. Ich erreichte meinen Zweck des Ueberzugs des Eisens mit Zinkamalgam ganz gut bei frisch abgefeiltem Eisen, bin aber geneigt, den Erfolg als einen mechanischen von Einreibung des Zinkamalgams in die rauhe Fläche des frisch abgefeilten Eisens abzuleiten. Und wahrscheinlich möchte das zu Anfang dieser Abhandlung erwähnte Verfahren von Arthur Aikin zur Amalgamation des Eisens gleichfalls vorzugsweise aus diesem mechanischen Gesichtspuncte zu betrachten sein. Statt des von Arthur Aikin empfohlenen salzsauren Eisens kann man auch mit gutem Erfolge eine Auflösung von Eisensalmiak anwenden.

Nebenbei will ich aus demselben als mechanisch bezeichneten und zugleich auf allgemeine Körperanziehung hinauslau-

[illegible] Gesichtspunct anmerken, wie leicht Antimon sich amalgamirt, wenn es (auf ähnliche Art, wie ich hier bei Zink annehme) aufgerieben ist auf frisch gefeiltes Eisen. Bekanntlich wird in allen unsern chemischen Lehrbüchern Antimon als ein Metall bezeichnet, welches sich in gemeiner Temperatur entweder gar nicht, oder nur sehr langsam und schwer mit Quecksilber verbindet. Aber man reibe z. B. einen frisch gefeilten eisernen Nagel mit einem Stück Antimon. Es wird in die durch die Feile gebildeten feinen Furchen sich höchst fein vertheiltes Antimon einhängen. Taucht man nun die so vorbereitete Eisenfläche in etwas Quecksilber ein und reibt dieses gleichfalls auf mit Antimon: so überzieht sich die Eisenfläche mit einem Antimonamalgam. Da man die Beimischung des Antimons zu Gold, weil es sich wieder verblasen lässt (nach dem Kunstausdrucke) nicht zu scheuen pflegt, so wird es sich fragen, ob man nicht von dieser mechanischen Amalgamirung bei Vergoldung des Eisens, da wo es nicht auf Vergoldung fein polirter Flächen ankommt, in gewissen Fällen werde Gebrauch machen können. Nur würde ich dann am liebsten ein im hohen Grade Kalium- oder Natriumhaltiges Antimon empfehlen, das man ja schon zu andern technischen Zwecken anzuwenden pflegt. So wurde z. B. in den Annales de Chimie et de Phys. Octobr. 1822 empfohlen, eine Schlagmischung zur Entzündung des Pulvers unter Wasser zu bereiten aus 100 Grammen Brechweinstein und 3 Gr. Kohle oder 100 Gr. Antimon, 75 Gr. Weinstein und 1 Gr. Kienruss, das man ringsum in Kohlenpulver eingeschlossen in einem verkitteten Tiegel glüht. Eben so leicht wird man sich Antimon bereiten können, das so stark als möglich mit Natrium legirt ist. Reibt man damit rauh gemachtes Eisen ein: so ist wohl kein Zweifel, dass sich Goldamalgam werde auftragen lassen.

Nach diesen auf praktische und technische Chemie sich beziehenden Bemerkungen wird es erlaubt sein, noch einige theoretische beizufügen. Wenn man nicht umhin kam, die Anhaftung des Natriumamalgams am befeuchteten Eisen von einer Menge kleiner elektrischer Ketten abzuleiten, welche sich durch die vermischten Quecksilber- und Natrium-Theilchen bilden und dieselbe Ansicht, da die oxydirten Natrium- oder Kalium-Theilchen sogleich Feuchtigkeit anziehen, auch dann nicht vermei-

den kann, wenn man das Eisen auch nicht geflissentlich schwach befeuchtet hat: aus welchem Gesichtspuncte soll man dieselbe Anhaftung des Quecksilbers am Eisen betrachten, welche auch dann eintritt, wenn man Ammoniumamalgam anwendet, das man ohnehin nie im trockenen Zustande haben kann? Wenigstens mit dem vermittelst Kalium- und Natrium-Amalgam bereiteten Ammoniumamalgam gelang der Versuch. Soll man ihn als Beweis für die Metallität der Grundlage des Ammoniums entweder, oder seiner Verbindung mit Ammoniak und Hydrogen betrachten? Freilich besteht das Ammoniumamalgam auch so lang, als noch Spuren von Kalium oder Natrium übrig, welche mit Quecksilber und Salmiaklösung eine Menge elektrischer Ketten bilden. Wenn aber auch, was ich kaum bezweifeln möchte, der Versuch mit Ammoniumamalgam gelingen sollte, das man vermittelst der Voltaischen Säule sich bereitete: so wird dann noch die Ausrede bleiben, dass es, in diesem Falle wenigstens, nur die feine Vertheilung des durch Ammoniak und Hydrogen ausgedehnten, gleichsam schwammig gemachten, Quecksilbers sei, was die Adhäsion bewirke. Es wird daher auf diesem Wege nicht über die noch so problematische Natur des Ammoniumamalgams zu entscheiden sein.

Lieber will ich also noch einige das Kalium und Natrium betreffende Anmerkungen beifügen.

Natrium vereinigt sich bekanntlich mit Quecksilber unter lebhafter Lichterscheinung, wenn man es entweder mit Quecksilber bei gemeiner Temperatur zusammenreibt, oder es auf etwas in einer Glasröhre befindliches Quecksilber fallen lässt, besonders nachdem man das Quecksilber zuvor ein wenig erwärmt hat. Es schien mir interessant zu untersuchen, ob dieselbe Lichterscheinung, als abhängig lediglich von der Heftigkeit, womit Natrium und Quecksilber sich verbinden, in jeder Art von Atmosphäre stattfinden werde. Ich bediente mich zu diesem Zwecke einer Glasröhre von etwa 11 Zoll Länge und ½ Zoll im Durchmesser, in welche eine engere Röhre gebracht war, die mit einem Gasentbindungsapparat in Verbindung stand, so dass sich bei fortdauernder lebhafter Gasentbindung, wodurch die atmosphärische Luft verdrängt wurde, jede beliebige Atmosphäre über dem etwa ½ Zoll hoch eingegossenen Quecksilber bilden konnte.

In der That sah ich Lichterscheinung hervortreten bei Vereinigung des Natriums mit erwärmtem Quecksilber in einer Atmosphäre von trockener Kohlensäure, aber keine in einer Atmosphäre von Ammoniak.

Statt des Quecksilbers brachte ich nun eben so viel Wasser auf den Boden des Glasrohrs und liess aus der den Spiegel desselben fast berührenden engern Röhre den lebhaftesten Strom von Ammoniakgas einströmen. Nicht eine Spur von Lichterscheinung konnte man wahrnehmen, obwohl jedesmal bei den auf das Wasser geworfenen kleinen Stückchen Kalimetalls die heftigste Oxydation und die lebhafteste, davon abhängige, Bewegung auf dem Wasser, ja die bekannte, gewöhnlich zuletzt erfolgende kleine Explosion Statt fand. Da man allgemein diese Lichterscheinung bei dem Verbrennen des Kaliums auf Wasser vom verbrennenden Wasserstoffgas ableitet: so war solches ganz dieser Theorie entsprechend.

Nun aber liess ich Kohlensäure über dem Spiegel des in der Röhre enthaltenen Wassers aus der eingeleiteten längern Röhre im lebhaften Strom sich entbinden und warf nun Stückchen Kalimetall auf das Wasser. Hier erfolgte jedesmal unfehlbar die Verbrennung unter Erscheinung eines gelbrothen Lichtes. Offenbar rührt hier die Lichterscheinung nicht vom verbrennenden Wasserstoffgas her. Eben so wenig aber ist anzunehmen, dass sie von Desoxydation der Kohlensäure durch Kalimetall herrühre. Denn die Lichterscheinung erfolgte, wenn ich heisses Wasser in die Röhre gegossen hatte, auch bei Anwendung von *Natronmetall*, das nach Gay Lussac's und Thenard's Versuchen in erhöhter Temperatur ohne Lichterscheinung die Kohlensäure desoxydirt.

Die Lichterscheinung bei dem Natrium rührte also offenbar vom Glühen her, das durch Verbindung dieses Metalls mit Oxygen bei der Wasserzersetzung entstand. Und eben so wird also auch die Lichterscheinung bei dem Kalium aufzufassen sein. Aber warum findet diese Lichterscheinung bei dem Glühen bloss in einer Atmosphäre von Kohlensäure statt und nicht eben so gut in einer von Ammoniak?

Man weiss, dass elektropositive und elektronegative Gasarten in ihrer Einwirkung auf den Platinschwamm entgegen-

gesetzt sind *). Ein ähnlicher Gegensatz findet bei der Lichterscheinung Statt, welche durch Compression von Gasarten hervorgerufen wird. Die Versuche Thenard's, welcher die Lichterscheinung bei Compression des Oxygens, der atmosphärischen Luft und des Chlors bloss aus Verbrennung eines brennbaren Stoffes erklären will, bewiesen bloss, dass starke Feuchtigkeit **) dieser Gasarten der Lichterscheinung ungünstig ist, was schon Placidus Heinreich ***) beobachtete, erklären aber nicht, warum selbst ein vor eine Windbüchse gehaltener Bündel von Drahtspitzen die Lichterscheinung befördert, worauf ich im *Jahrb. d. Ch. u. Ph.* 1824. oder Bd. 30. S. 22—24 aufmerksam machte. Auch findet man schon Bd. 29. S. 22. hervorgehoben, wie auf dem Standpuncte der krystall-elektrischen Theorie der Gegensatz aufgefasst werden kann, welcher bei verschiedenen Gasarten sich zeigt hinsichtlich auf Lichterscheinung bei Compression. Hier will ich mich jeder auf demselben Standpuncte anzureihenden theoretischen Betrachtung geflissentlich enthalten, und nur noch folgende Thatsache beifügen.

Auch einen lebhaften Strom von Wasserstoffgas der vorher (um alle bei dem Aufgiessen verdünnter Schwefelsäure auf Eisenfeile leicht entstehende schwefelige Säure zu entfernen) durch Kalkwasser geleitet wurde, liess ich in jener vorhin beschriebenen Röhre über den Spiegel des am Boden derselben (etwa 1 Zoll hoch) befindlichen Wassers hinwegstreichen. Ich warf nun, nachdem alle atmosphärische Luft verdrängt war, ...

*) S. *Jahrb. d. Chem. u. Phys.* 1831. oder Bd. 63. S. 370—38[illegible]

**) „Es zeigte sich" (sagt Thenard in den *Ann. de Chim. et Phys.* T. XLIV. und übersetzt in Poggendorff's Annalen Bd. XI[illegible] S. 444.) „fast immer ein schwacher Lichtschein, sobald der Filz *nicht gut* benetzt war." — Soll man annehmen, dass der *benetzte* Filz, selbst wenn er nur schwach benetzt war, gebrannt habe und in der Art die Lichterscheinung (da sonst keine andere brennbare Materie vorhanden war) hervorgerufen wurde? Die Versuche sind offenbar mit *trocknen* Gasarten, unter Ausschluss brennbarer Stoffe, zu wiederholen, wozu sich schon Mittel finden werden, indem man ja die Lederscheiben des Stempels etwa mit Reissblei, oder vielleicht auch mit Silberamalgam einreiben kann, um luftdichten Schluss zu bewirken. Mendelssohn construirte eine Luftpumpe von Glas, mit eingeschlossenem Zinnstempel, dessen guten Schluss er rühmte.

***) S. dessen Werk über die *Phosphorescenz der Körper*. S. [illegible]

[illegible]auernder lebhafter Hydrogenentwickelung kleine Stückchen [illegible]limetall auf das Wasser. Die Oxydation erfolgte ohne Licht-[illegible]scheinung. Nahm ich jedoch grössere Stückchen Kalimetall, [illegible]o trat ein lebhaftes Glühen *zuletzt* hervor. Ein aufsteigender [illegible]ampf, der wahrscheinlich zum Theil auch vom verflüchtigten [illegible]alimetall herrührt, zeigt sich bei allen diesen Versuchen. In [illegible]term Fall also wird sich das verflüchtigte Kalimetall mit [illegible]ydrogen combiniren. Jede chemische Combination aber setzt [illegible]en, *in dieser bestimmten Temperatur* hervortretenden, elek-[illegible]chemischen Gegensatz voraus. Auf alle Fälle leuchtet das [illegible]h auf Wasser oxydirende Kalimetall nicht in einer Atmo-[illegible]häre von Hydrogen, sondern erst zuletzt in der, welche es [illegible]rch Verflüchtigung seiner Theile in der Hitze um sich bildet.

Wir wissen, dass Knallgas, aus dem Knallgasgebläse strö-[illegible]nd, unter Wasser fortbrennt. Dennoch besinne ich mich [illegible]cht, bei der Verbrennung einer Stahlfeder in Oxygen, wenn [illegible]s glühende abtropfende Metall sich unter Wasser in Glas ein-[illegible]melzte, während dieser Glasschmelzung unter Wasser fort-[illegible]erndes Glühen der Eisenoxydkugel wahrgenommen zu haben. [illegible]lleicht dass das Auge hierbei zu sehr geblendet ist, um [illegible]wächere Lichterscheinungen wahrnehmen zu können. Aber [illegible]ch das sich noch so heftig oxydirende Kalimetall leuchtet [illegible]er Wasser nicht. Will man diess im Sinne der Black'-[illegible]en Theorie vom gebundenen Wärmestoff dadurch erklären, [illegible]s das sich entwickelnde Hydrogen, welches sich unter Wasser [illegible]cht entzünden kann, Wärmestoff binde, und darum das Kalium [illegible]ht zum Glühen kommen lasse: so müsste derselbe Fall in [illegible] Kohlensäure eintreten, wo dennoch das Kalimetall unter [illegible]after Lichterscheinung glüht.

Von jeher hat die Chemie, wie ihre Geschichte lehrt, sich [illegible] die Erscheinung der Verbrennung gedreht. Ein genaueres [illegible]dium dieser Erscheinungen führte in Lavoisiers Periode [illegible]e neue Epoche der Chemie herbei. Aber nachdem Madame [illegible]voisier, als Priesterin gekleidet, das Phlogiston verbrannt [illegible]tte: so trat dieses nach einiger Zeit gewissermaassen wie ein [illegible]önix aus der Asche, nicht bloss verjüngt, sondern sogar ver-[illegible]ppelt, begleitet nämlich von einem Antiphlogiston, in der elek-[illegible]ochemischen Theorie hervor. Indess wenn man, wie diess [illegible]wöhnlich geschieht, dennoch die alte Wärmetheorie beibehält:

so ist es eigentlich, indem man statt Chemie lieber Elektrochemi spricht, bloss der Name, den man abändert; abgesehen von de Schematismus bei elektrochemischer Anordnung der Körper, wel cher Schematismus (womit man allein sich doch unmöglich be gnügen kann) ohnehin lediglich von Erscheinungen an Volta Säule entlehnt ist.

Unter diesen Umständen werden also auch kleine Beiträ zur Vervollkommnung der Verbrennungstheorie und der dab vorkommenden Lichterscheinungen nicht unwillkommen sei Darum wollte ich diese Bruchstücke nicht zurückhalten bei d dargebotenen Veranlassung zur Mittheilung derselben, obglei eigentlich in einem ganz andern Zusammenhange davon z sprechen gewesen wäre.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Analyse des Brauneisenerzes in Afterkrystallen von Schwefelkies, als Nachtrag zu der Abhandlung über die natürlichen Eisenoxydhydrate, Hft. 3. p. 181.,

vom

Professor Dr. Fr. von Kobell.

Die analysirten Varietäten waren folgende:

a) *Varietät aus Sachsen.*

Die Krystalle sind Combinationen des Hexaeders und Oktaeders. Auf dem Bruche haben sie ziemlich das Ansehen von sogenanntem gelben Thoneisenstein. Die Analyse gab:

Eisenoxyd	86,34
Wasser	11,66
Kieselerde	2,00
	100,00

b) *Varietät von Maryland.*

In Hexaedern mit Spuren von Blätterdurchgängen nach den Hexaederflächen. Beim Auflösen in Salzsäure blieb die Kieselerde in der Form der Stücke zurück.

Die Analyse gab:

Eisenoxyd	86,32
Wasser	10,80
Kieselerde	2,88
	100,00

c) *Varietät von Beresof.*

In Hexaedern:

Eisenoxyd	86,87
Wasser	11,13
Kieselerde	2,00
	100,00

Eine andere Varietät von Slatoruste im Orenburgischen in

Pentagondodecaedern gab einen Wassergehalt von 10,58 p. C. Ich konnte aber nur 6 Gr. zum Ausglühen verwenden.

d) *Varietät von Preussisch-Minden.*

Schöne Pentagondodecaeder, zum Theil an den grösseren Krystallen mit einem Kern von Schwefelkies. Beim Auflösen der geglühten Stücke blieb die Kieselerde ganz in der Form der Pentagondodecaeder zurück. Die aufgelösten Stücke waren frei von Schwefelkies.

Eisenoxyd	82,24
Wasser	13,26
Kieselerde	4,50
	100,00

Von diesen Varietäten wurden nur a u. b genau auf einen Gehalt an Arsenik, Phosphorsäure, Manganoxyd etc. untersucht, wovon aber nichts gefunden werden konnte.

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dass bei der Umwandlung von Schwefelkies in Brauneisenerz immer das erste Eisenoxydhydrat = $\dddot{F}e\ \dot{H}$ zu entstehen scheint, welches als Göthit krystallisirt vorkommt. Ich habe dieses Hydrat auch unter den Eisenerzen von Amberg (Erzberg) im dichten und erdigen Zustande gefunden. Die Analyse gab nämlich:

Eisenoxyd	86,24
Kieselerde und Quarz	2,00
Phosphorsäure	1,08
Wasser	10,68
Spur von Manganoxyd	
	100,00

Mit obigen Analysen stimmt auch überein die Untersuchung Hermann's über Afterkrystalle von Brauneisenerz in Schwefelkiesform, welche angeblich als Hagelkerne zu Sterlitamansk im Gouv. Orenburg gefallen sein sollen. Er fand sie zusammengesetzt aus:

Eisenoxyd	90,02
Wasser	10,19
	100,21

Mineral- und Quellwässer.

I.

Ueber die Quellen-Verhältnisse des östlichen Abhanges des Teutoburger Waldes,

von

Gustav Bischof in Bonn.

In einem früheren Aufsatze *) habe ich versucht, die Quellen-Verhältnisse am westlichen Abhange des *Teutoburger Waldes* von *Lippspringe* über *Paderborn* bis *Alme* zu schildern. Bemerkungen über die hiervon sehr abweichenden Quellen-Verhältnisse am östlichen Abhange des *Teutoburger Waldes* werden der Gegenstand dieser Abhandlung sein.

Die vortrefflichen Profilzeichnungen in Hoffmann's geognostischem Atlas vom nordwestlichen *Deutschland*, verbunden mit dessen orographischer Beschreibung des *Teutoburger Waldes* **), geben ein deutliches Bild von diesem Gebirge. Da der westliche Abhang desselben in der Erstreckung, wo sich ein so ungemeiner Wasser-Reichthum in den dortigen Quellen zeigt, eine sehr breit ausgedehnte, sanft geneigte Fläche bildet, indem die *Kreide*, der *Quadersandstein* und der *Muschelkalk* gegen Westen abfallen, dagegen die östliche Abdachung dieses Bergrückens mit verhältnissmässig sehr steilen Abhängen versehen, und mithin die Scheitellinie desselben seinem östlichen Rande ganz nahe ist: so können die Quellen in

*) Schweigger-Seidel's Jahrb. 1833. Bd. VIII. S. 249 u. fg.

**) Uebersicht der orographischen und geognostischen Verhältnisse vom nordwestlichen Deutschland. Leipz. 1830. S. 175—186.

diesem, der *Weser* angehörigen, Wassergebiete nicht so zahlreich und so ergiebig sein, wie am westlichen Abhange. Hiezu kommt aber noch, dass im östlichen Abhange die älteren Schichten der Flötzformation auftreten, welche nicht in dem Grade zerklüftet sind, wie das *Kreide*- und *Quadersandstein*-Gebirge, und daher auch nicht in ihrem Innern solche bedeutende Wasser-Ansammlungen gestatten können, wie dieses. Der *Muschelkalk* zeigt zwar auch Zerklüftungen, wie die *Kreide;* aber der mannichfaltigere Wechsel verschiedener *Kalkstein*-Bänke mit mehr oder weniger mächtigen *Mergel*schichten scheint einer grösseren Ausbildung von Spalten, Klüften und Höhlen hinderlich gewesen zu sein. Die Zerklüftung dürfte sich auch bei weitem nicht so sehr in die Tiefe hinabziehen, wie in der *Kreideformation;* denn die Mineralquellen in dem *Weser*-Gebiete, welche gewiss das meiste Wasser aus dem, die Berghöhen am häufigsten bildenden, *Muschelkalk* erhalten, zeichnen sich durch eine niedrige und zum Theil sehr veränderliche Temperatur aus.

Der *bunte Sandstein* zeigt nur in seinem unteren Schichtensystem, wo mächtige *Sandstein*-Bänke vorwalten, eine ähnliche Zerklüfung, wie der *Quadersandstein;* in den jüngeren Schichten hingegen, die grösstentheils aus *Mergelthon*-Bänken bestehen, ist diess weniger der Fall. Diese letztern möchten wohl eine wasserdichte Decke bilden, um so mehr, da sie zu einer sehr bindenden Thonmasse verwittern. Auch der *Keuper-Mergel* zeigt, wo er die Thalmulden zwischen den *Muschelkalk*-Bergen ausfüllt, ein ähnliches Verhalten, wie die oberen Schichten des *bunten Sandsteins*, jedoch in einem geringeren Grade.

Ich habe mein Augenmerk weniger auf die süssen als auf die Mineral-Quellen in dem Flussgebiete der *Weser* gerichtet. Aufmerksam darauf durch Hoffmann *) gemacht, besuchte ich die meisten der von ihm bezeichneten Stellen, wo theils Mineralquellen mit Kohlensäure-Exhalationen, theils letztere allein vorkommen.

Ich habe das Gas, welches sich aus den *Meinberger* und *Driburger* Mineralquellen, so wie aus der sumpfigen Wiese

*) A. a. O. S. 549. und in Poggendorff's Ann. B. XVII. S. 1[illegible]

fläche bei *Istrup* entwickelt, untersucht, und es als sehr reines Kohlensäuregas gefunden. Aetzlauge absorbirte es bis auf ein kaum messbares Bläschen. Die gänzliche Abwesenheit von Schwefelwasserstoffgas will ich zwar nicht mit Bestimmtheit behaupten; höchst wahrscheinlich möchte es sich aber nur an solchen Stellen in äusserst geringen Mengen mit dem Kohlensäuregas entwickeln, wo letzteres einen sumpfigen, mit organischen Ueberresten angefüllten Boden durchdringt. Dieses möchte an mehreren Stellen jener Wiesenfläche der Fall sein. Nach den Untersuchungen von Brandes *) enthalten die Gasexhalationen aus den *Meinberger* Mineralquellen kein Schwefelwasserstoffgas, auch nicht das Gas aus dem *Augenbrunnen*, aus dem *Säuerling*, aus dem *Neubrunnen* und aus der *muriatisch-salinischen Trinkquelle* zu *Pyrmont*, so wie das der Dunsthöhle; wohl aber das Gas aus der *Trinkquelle*, *Bade-* und *Soolquelle* daselbst **). Diese Gasexhalationen bestehen also, abgesehen von der geringen Spur Schwefelwasserstoff, aus fast reiner Kohlensäure. Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass nicht auch das Gas aus den Sauerquellen an der sogenannten *Wulfeshärte* bei *Vinsebeck*, so wie das, welches sich bei *Saatzen*, *Schmechten*, *Schönenberg*, *Beelsen* und *Brakel*, bei *Godelheim* in der Nähe von *Höxter* im *Weserthale*, bei *Hof-Geismar*, bei *Volkmarsen* theils aus Mineralquellen, theils aus dem Erdreiche, und an vielen anderen Orten mehr entwickelt, fast reine, hie und da mit Schwefelwasserstoff gemengte, Kohlensäure sei. Wir können demnach mit Hoffmann den ansehnlichen Landstrich auf dem linken Ufer der *Weser*, in der Strecke von *Carlshafen* bis *Vlotho* und bis an den Abhang des *Teutoburger Waldes*, als eine siebähnlich durchlöcherte

*) Die Mineralquellen und Schwefelschlammbäder zu Meinberg. Lemgo 1832. S. 303.

**) Pyrmont's Mineralquellen von Brandes und Krüger. Pyrmont 1826. S. 162. 208. 282. 303. 309. 319. 337. u. 342. Diese Prüfungen wurden mit dem aus dem Wasser durch Kochen erhaltenen Gas vorgenommen. Da das Schwefelwasserstoffgas in grösserer Menge vom Wasser absorbirt wird, als das Kohlensäuregas, so mögen wohl die Exhalationen aus den *Pyrmonter* Quellen selbst frei von Schwefelwasserstoffgas sein. Meine oben angeführten Untersuchungen wurden stets mit dem *von selbst* ausströmenden Gas angestellt.

Oberfläche ansehen, aus deren am vollkommensten geöffneten Zerspaltungen sich Kohlensäuregas hervordrängt.

Hoffmann hat nachgewiesen, dass alle diese Exhalationen aus *buntem Sandstein*, mit Ausnahme der zu *Meinberg*, welche aus *Keuper* entspringen, hervorkommen. Er hat darauf aufmerksam gemacht, dass sich diese Stellen durch eigenthümlich gebildete Thalformen, (*Ringthäler* oder *Erhebungsthäler* von ihm genannt) auszeichnen, welche für die Ansicht von der Erhebung und Zerreissung der Hügelketten in diesem Gebiete gar sehr sprechen. Das grossartigste Beispiel von solch einer auffallenden Bildung bietet der fast kreisförmig eingeschlossene Thalgrund von *Pyrmont*, so wie das diesem in allen seinen äusseren Verhältnissen vollkommen ähnliche, nur in etwas verkleinerte *Driburger Thal* dar. An beiden Orten erscheint der *Muschelkalkrücken* geborsten und aufgeklafft, während unter ihm auf dem Boden des Thales der *bunte Sandstein* frei an die Oberfläche tritt. Aber auch an den übrigen der oben genannten Stellen, wo sich Kohlensäure entwickelt, zeigt sich der *Muschelkalkrücken* in seinem Scheitel geborsten, oder es lassen sich wenigstens gewaltsame Unterbrechungen des Zusammenhangs der Oberfläche nachweisen. Wo endlich diese *Muschelkalkdecke* der selbstständigen Verbreitung des *bunten Sandsteins* Platz macht, da sehen wir auch an ihren Rändern noch hin und wieder die Spuren von austretender Kohlensäure. So in den Mineralquellen von *Godelheim*, bei den Salzquellen von *Carlshafen* und an den übrigen und noch anderen der oben genannten Orte.

Nach allen diesen Beobachtungen können wir also den Sitz der Kohlensäure-Exhalationen in keiner Formation, welche jünger als der *bunte Sandstein* ist, annehmen; sondern wir müssen ihn im *bunten Sandstein* selbst, oder in einer noch ältern Formation suchen. Die auffallende Verschiedenheit in dem chemischen Gehalte zwischen den Gasexhalationen am westlichen und denen am östlichen Abhange des *Teutoburger Waldes* dürfte daher in Beziehung stehen mit den Gebirgsformationen, aus welchen sie hervorkommen. Jene entwickeln sich aus dem jüngsten Gliede der Flötzformation, aus der *Kreide*, und scheinen nach den in meinem vorigen Aufsatze wahrscheinlich gemachten Gründen nichts anderes zu sein, als atmosphä-

rische Luft, die einen Theil ihres Sauerstoffs durch Oxydation kohlenstoffhaltiger Substanzen eingebüsst hat. Diese, welche sich aus dem *bunten Sandstein* entwickeln, aus fast reiner Kohlensäure, hier und da mit Spuren von Schwefelwasserstoff vermengt, bestehen, können daher in keinem Fall von atmosphärischer Luft abgeleitet werden. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, ja ich möchte sagen gewiss, dass die Kohlensäure in der Gasexhalation aus der warmen Mineralquelle zu *Lippspringe*, und die, welche ich aus dem Wasser der süssen Quellen zu *Lippspringe* und zu *Paderborn* ausgetrieben habe, nicht denselben Ursprung haben könne, wie die Kohlensäure der Exhalationen im Flussgebiete der *Weser*. Es ist ferner leicht zu begreifen, dass, sofern wahrscheinlicher Weise der *bunte Sandstein* oder die noch ältere Formation, worin die Kohlensäure ihren Ursprung nimmt, sich unter die jüngsten Glieder der Flötzformation am westlichen Abhange des *Teutoburger Waldes* fortzieht, hier diese Kohlensäure-Entwicklungen nicht mehr zum Vorschein kommen können, da die mächtigen Glieder der Flötzformation zwischen der *Kreide* und dem *bunten Sandstein*, seien sie auch nicht alle vorhanden, diesen bedecken. Um alle diese Glieder mit mehreren dazwischen gelagerten wasser- und luftdichten Schichten zu durchbrechen, fehlte es der Kohlensäure an Expansivkraft, oder sie wird doch nur da, wo der *Muschelkalk* oder höchstens der *Keuper* die oberste Decke bildet, und daher ein geringerer Widerstand zu überwinden war, einen Durchbruch bewirkt haben, wie wir nach Hoffmann's Ansicht wirklich mehrere solche Durchbrüche an den oben bezeichneten Punkten auf der östlichen Seite des *Teutoburger Waldes* finden.

Während alle bisher beobachteten Kohlensäuregas-Exhalationen eine den gewöhnlichen Luftdruck kaum übersteigende Expansivkraft besitzen, zeigt das Kohlensäuregas, welches aus der Trinkquelle zu *Meinberg* sich entwickelt, eine bedeutende Spannung. Während die von mir untersuchten Gasexhalationen in den Umgebungen des *Laacher See's* höchstens den Druck einer 4—5 Zoll hohen Wassersäule überwinden *), strömte das Gas der Dousch-Röhre zu *Meinberg* durch das Wasser eines ohn-

*) Jahrb. d. Chemie u. Physik Bd. 56. S. 136.

gefähr 12 Zoll hohen Gefässes nicht nur hindurch, sondern das Wasser wurde noch wie aus einer Feuerspritze hoch emporgeschleudert. Ohne Zweifel kann daher das Gas den Druck einer mehrere Fuss hohen Wassersäule überwinden *). Diess sind aber noch lange keine Expansivkräfte, wodurch mächtige Gebirgslagen emporgehoben, oder durchbrochen werden könnten. Es lässt sich übrigens auch leicht begreifen, dass Kohlensäuregas, welches aus der Tiefe in mit Wasser angefüllte Kanäle gelangt, darin von dieser Flüssigkeit unter grossem Druck absorbirt wird, nothwendig seine, wenn auch anfangs noch so bedeutend gewesene, Expansivkraft verlieren müsse, und nach seiner Entbindung aus dem Wasser mit einer den Luftdruck nur etwas übertreffenden Spannung zu Tage kommen werde.

In *Meinberg* zog ich Erkundigungen über die Veränderlichkeit der Kohlensäure-Entwicklung aus den dortigen Mineralquellen ein, worüber ich ebenfalls an Mineralquellen in hiesiger Gegend seit Jahren viele Beobachtungen angestellt habe. Bekanntlich gehört dieser Gegenstand zu den vielbesprochenen und nicht selten mystificirten.

Am häufigsten will man beobachtet haben, dass die Quellen die stärksten Gasexhalationen zur Gewitterzeit zeigen **), und ebendeshalb glaubten Kastner und Andere diese Erscheinung mit der Luftelektricität in Beziehung setzen zu müssen ***).

*) Die bedeutende Spannung dieses Gases zeigte sich auch bei den 1801 betriebenen Bohrversuchen, wovon Brandes a. a. O. S. 231 und 353 berichtet.

**) So fand Pickel die Menge des Kohlensäuregases aus dem *Ragozzi-Brunnen* zu *Kissingen* kurz vor dem Ausbruche eines Gewitters am 30. Juni 1817 170 C. Z. in einer Minute, am 17. Juli bei regnichtem Wetter 110 C. Z., am 18. 140 C. Z. Trommsdorff's n. J. B. H. St. 1. S. 344. In den Bädern von *Auvergne* sollen vor Ausbruch eines Gewitters die Kranken bisweilen nicht 4 Minuten im Bade aushalten können, weil es sie zu ersticken drohe, da sie es sonst recht gut 1/4 Stunde zu ertragen im Stande seien. Wurzer, das Neueste über die Schwefelquellen zu Nenndorf, S. 26. Vgl. auch Heidler über d. Marienbad Bd. II. S. 221 und verschiedene Brunnenschriften.

***) Kastner's Arch. Bd. VI. S. 246 und fg. Gegen Kastner sucht Walcker (ebend. Bd. X. S. 366) den stärkeren Geruch, den

Ebenso soll die Menge der Kohlensäure zur Frühlingszeit und vor Sonnenaufgang am grössten, im Spätsommer und Nachmittags gegen 2 — 3 Uhr merklich geringer sein, weshalb auch an mehreren Brunnenorten, wie zu *Selters*, *Fachingen*, das Füllen der Krüge vorzugsweise bei Nacht betrieben wird. Ja man will sogar eine Beziehung des Gasgehaltes der Mineralquellen zum Mondslaufe (!) gefunden haben *).

Zu *Meinberg* versicherte mir der Gastwirth Preiss und Andere, dass bei nasser Jahreszeit, bei Gewittern, und auch während des Winters, wenn der Erdboden gefroren ist, die Gasentwicklung stärker, als bei trockener Jahreszeit sei. Brandes **) führt ebenfalls an, dass das Gas Morgens und Abends im Allgemeinen höher stehe als Mittags. Die Trinkquelle daselbst ist besonders zur Anstellung solcher Betrachtungen über Periodicität der Kohlensäure-Entwicklung geeignet, indem das ihr entströmende Gas sich theils in einer amphitheatralischen Vertiefung, die mit Sitzbänken für diejenigen versehen ist, welche sich der äusseren Wirkung desselben aussetzen wollen, sammelt, und um so mehr in die Höhe steigt, je stärker die Entwicklung ist, theils in einem Trichter aufgefangen und in jene vorhin genannte Douschröhre geleitet wird.

Ich hatte Gelegenheit, zu verschiedenen Zeiten und fast ein Jahrlang fortgesetzt vier ganz nahe neben einander entspringende Kohlensäuerlinge mit sehr starker Gasentwicklung zu beobachten. Sie waren sorgfältig gefasst, luftdicht bedeckt und mit 6 — 30 Fuss langen Bleiröhren, welche das Gas in ein

kalte Schwefelquellen, Düngerhaufen etc. bei feuchter Luft ausstossen, aus der leichteren Verflüchtigung mehrerer Körper in Wassergas und aus der unter diesen Umständen stärkeren Einwirkung auf das Geruchsorgan erklären zu können.

*) Kastner's Arch. Bd. I. S. 378 und 379. Hier wird uns noch ein anderes Naturwunder aufgetischt, „dass nämlich Sauerwasser nicht zur Gewitterzeit verfüllt werden dürfen, weil sonst die Krüge springen, ebenso wie nicht selten die Glasretorten, welche man Behufs der Destillation mit Gewitter-Regenwasser füllt und erhitzt, gemeinhin von Innen heraus zerschlagen werden.“ Welche Wunderkraft!!! — Sollte man nicht mit solchem Gewitter-Regenwasser Schiessgewehre laden können??? — B.

**) A. a. O. S. 303.

Gebäude leiten sollten, versehen. Während anhaltend trockener Witterung konnte ich weder ein Ausströmen von Kohlensäuregas noch den Geruch desselben an der Mündung bemerken. Diese Erscheinung befremdete mich anfangs; bei einigem Nachdenken liess sie mich aber keinen anderen Grund ahnen, als den, dass die in den Umgebungen jener Quellen, so vielfach in dem aufgeschwemmten Thalgrunde verzweigten Kohlensäureexhalationen sämmtlich aus einer Gebirgsspalte oder aus mehreren communicirenden dringen, und dass daher, wenn an irgend einer Stelle dem Austreten des Gases Hindernisse entgegengesetzt werden, dieses an anderen Stellen erfolgt. Das Aufsteigen des Kohlensäuregases vom Quellenspiegel bis zu einer Höhe von ohngefähr 6—10 Fuss ist aber, da es fast das doppelte Gewicht der atmosphärischen Luft hat, allerdings ein bedeutendes Hinderniss. Eines Tages, nach anhaltendem Regen, als ich abermals an die Mündung der Röhre roch, verspürte ich zu meiner Verwunderung einen auffallenden Geruch nach Kohlensäure. Späterhin habe ich noch mehrmals Gelegenheit gehabt, dieses bei Regenwetter, dagegen das Gegentheil bei trocknem Wetter zu bemerken.

Die einfachste Erklärung der Periodicität der Gasausströmungen aus Mineralquellen bot sich nun von selbst dar, indem sie gewiss in nichts anderem liegt, als dass die verschiedenen Ausströmungs-Canäle zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Umständen ungleich geöffnet oder verstopft sind. Wenn zur Regenzeit der Erdboden mit Feuchtigkeit imprägnirt ist, so bildet er einen luftdichten Verschluss, und das Gas, welches in trockener Jahreszeit aus unzähligen Spalten und Oeffnungen rings um die Quelle ausströmt, wird nun allein durch die Quelle selbst ausströmen, wo der Widerstand, so lange das Niveau des Wasserabflusses nicht verändert wird, stets derselbe bleibt. Daher die vermehrte Entwicklung aus der Quelle, und die locale Anhäufung des Gases, besonders wenn die Fassung und die Umgebungen der Quelle, wie zu *Meinberg*, sich hoch über den Wasserspiegel erheben. Enge Canäle in dem Erdboden, enge Spalten in dem Gestein, die bei trocknem Wetter den Austritt des Gases ohne Schwierigkeit gestatten, füllen sich bei nassem Wetter mit Wasser an, und lassen das Gas nicht mehr durch. Stehen die in die Tiefe sich hinabziehenden Gascanäle in Communication mit anderen, die sich in dem Gestein

benachbarter Berge in die Höhe ziehen, und die sich während der Regenzeit mit Wasser anfüllen: so wird das Gas nicht nur von dieser Seite abgesperrt, sondern auch durch den hydrostatischen Druck das Ausströmen desselben aus seinen geöffneten Canälen beschleunigt.

Es lassen sich also mehrere Umstände anführen, die ein veränderliches Ausströmen des Kohlensäuregases durch die unveränderlichen Oeffnungen in der Quelle herbeiführen; denn da in der Regel die Verhältnisse in der gefassten Quelle stets dieselben bleiben, so lange der Abfluss des Wassers in gleichem Niveau bleibt: so wird der der Entwicklung des Gases entgegenstehende Wasserdruck und mithin überhaupt das Hinderniss der Ausströmung dasselbe bleiben, während es in den Umgebungen der Quelle nach Verschiedenheit der Witterung und je nachdem der Erdboden feucht oder trocken ist, variirt. Umgekehrt wird eine reiche Kohlensäure-Entwicklung aus einer Mineralquelle sich bedeutend vermindern, oder ganz aufhören, wenn der Wasserabfluss höher gelegt wird. Ich kenne mehrere Mineralquellen, deren Abfluss auf meinen Rath tiefer gelegt wurde, und wodurch die Gasentwicklung bedeutend zunahm: in einer dieser Quellen stieg nur von Zeit zu Zeit ein Gasbläschen auf; nach dem Tieferlegen des Abflusses, um fast 3 Fuss, ist aber jetzt die Gasentwicklung ununterbrochen und ziemlich bedeutend.

Selbst aber der Einwendung, dass die stärkere Kohlensäure-Entwicklung nicht allein während der Regenzeit, sondern sogar vor Gewittern, gleichsam als deren unmittelbare Vorboten sich zeigen, glaube ich durch die Bemerkung entgegnen zu können, dass den Gewittern stets eine oft sehr bedeutende Verminderung des Luftdruckes vorhergeht, wie das Fallen des Barometers anzeigt. Nicht selten fällt das Barometer vor Gewittern um 3 bis 4 Linien, welches eine Verminderung des Luftdrucks um $1/_{112}$ bis $1/_{84}$ ist. In eben dem Verhältniss als sich aber der Luftdruck vermindert, wird sich die Ausströmung des Gases aus der Quelle vermehren. Ebenso wie kein Kohlensäuregas in den Exhalationen der Umgegend des *Laacher See's* sich mehr entwickelt, wenn der Gegendruck mehr als eine 5 Zoll hohe Wassersäule beträgt, wird umgekehrt die Entwicklung bedeutend zunehmen müssen, wenn der äussere

Luftdruck um 3 bis 4 Linien Quecksilberhöhe, gleich 3 bis 4½ Zoll Wasserhöhe, sich vermindert.

Von der stärkeren Gasentwicklung aus Quellen während niedrigen Barometerstandes ist zu unterscheiden der schwächere Gehalt derselben an freier Kohlensäure unter diesen Umständen; denn je schwächer der Luftdruck auf das Mineralwasser, desto weniger wird das Gas zurückgehalten, und umgekehrt *). Auch das bei nasser Witterung mehr herandringende Meteorwasser kann bei Quellen, die einen der Erdoberfläche näheren Ursprung haben, eine Verdünnung des Kohlensäure-Gehaltes herbeiführen **).

Die eigenthümlichen Quellenverhältnisse *Meinberg's*, und die stärkere Expansivkraft der dort ausströmenden Kohlensäure im Verhältnisse zu den Exhalationen in dem *Laacher See* Gebiete finden in den vorgetragenen Bemerkungen ihre Erklärung. Die Canäle in dem *Keuper*, woraus sich das Kohlensäuregas entbindet, müssen nämlich in sich geschlossen und nur wenig verzweigt sein, weil das Gas durch die Quelle selbst mit so grosser Heftigkeit ausströmt. Zur Regenzeit, oder auch im Winter, wo der Erdboden gefroren ist, und mithin eine luftdichte Decke bildet, strömt das Gas nur aus den geöffneten Canälen der Quellenfassung, und daher die grössere Anhäufung desselben in den nächsten Umgebungen der Quelle während dieser Jahreszeit ***). In dem *Laacher See* Gebiete hingegen,

*) Die günstigste Zeit zum Füllen gashaltiger Wasser wird also bei hohem Barometerstande, mithin in der Regel bei heiterem, trocknem, schönem Wetter sein, wenn man den möglich grössten Gasgehalt des zu versendenden Wassers beabsichtigt. Ist das Wasser ein mit dem Gas gesättigtes, und diess wird immer der Fall sein, wenn dieses frei aus der Quelle strömt, so ist es ganz einerlei, ob diese Ausströmung im Maximum oder im Minimum ist. Ist das Wasser nicht ganz mit dem Gas gesättigt, so scheint der Zeitpunct, wo das Erdreich in den Umgebungen der Quelle mit Wasser imprägnirt ist, der günstigste; es ist jedoch nicht mit Gewissheit anzunehmen, dass dann das Quellwasser gerade den stärksten Gasgehalt habe, weil da, wo keine freie Strömung des Gases stattfindet, auch Sperrungsmittel nicht viel nützen können.

**) Witting in *Annal. d. Pharm.* B. III. H. 2. S. 172.

***) Die oben angeführte Bemerkung von Brandes, dass das Gas im Allgemeinen Morgens und Abends höher als Mittags steht, dürfte darin ihre Erklärung finden, dass zu jenen Tageszeiten die Erde durch den Thau eine mehr luftdichte Decke bildet.

in dieser durch frühere vulcanische Eruptionen gewaltsam erschütterten Gegend, ist das Gebirge ungemein zerklüftet, wie namentlich die zahllosen Mineralquellen und Gasexhalationen zeigen, und deshalb wird jede einzelne der letzteren, wenn ihrem Austreten Schwierigkeiten entgegenstehen, sich irgend einen anderen der vielen verzweigten Canäle aufsuchen. Nirgends kann sich daher eine bedeutende Expansivkraft in den Exhalationen äussern, ja sogar da, wo die Canäle im aufgeschwemmten Thalgrunde sich ins Unzählige verzweigen, wird sie so schwach, dass das Gas, wenn es in einer einigermaassen hohen Säule eingesperrt wird, seinen eigenen Druck nicht mehr überwinden kann, so lange nicht der grösste Theil dieser Canäle durch Wasserdruck abgesperrt ist.

Brandes und Krüger *) haben Beobachtungen über den Stand des Gases in der sogenannten *Dunsthöhle* von *Pyrmont* mitgetheilt. Da nach denselben das Gas nirgends mit Gewalt zu Tage tritt, und auf der Oberfläche des den Boden der Höhle bedeckenden Regenwassers nie ein Blasenwerfen oder ein Aufwallen wahrgenommen wird: so können diese Exhalationen gar keine Spannung haben. Eben desshalb hält es aber schwer, den Beobachtungen eine richtige Deutung zu geben; denn der geringfügigste Umstand, welcher leicht dem Beobachter entgeht, kann die Entwicklung eines ohne alle Spannung heraustretenden Gases verhindern oder umgekehrt befördern, so wie auch die Beobachter selbst bemerken, dass die stärkere oder schwächere Bewegung der Luft besonders Ursache sein mag, dass zu manchen Zeiten der Stand des Gases oft und schnell wechselt. Jedoch dem Obigen entsprechend sind die Beobachtungen, dass das Gas im Winter nie die Höhe, wie in den übrigen Jahreszeiten erreicht, und dass die Exhalation am stärksten vor Ausbruch eines Gewitters ist, dagegen die Gasschicht sinkt, sobald das Gewitter losgebrochen ist, folglich der Erdboden mit Feuchtigkeit sich gesättigt hat. Dass kein bestimmter Einfluss des Barometerstandes auf den Stand des Gases bemerkt worden, darf nicht befremden, weil leicht die Wirkungen des veränderten Luftdruckes durch den Feuchtigkeits-Zustand der Erdkruste, woraus das Gas sich entbindet,

*) A. a. O. S. 179 u. fg.

aufgehoben werden kann. Die leichtere Entwicklung des Gases, welche das um 1 Lin. sinkende Barometer hervorruft, wird durch eine 13 Lin. dicke, mit Feuchtigkeit imprägnirte Erdschicht aufgehoben, und umgekehrt. Nicht wohl zu erklären ist aber, dass das Gas einige Stunden nach Sonnenaufgang und bald nach Sonnenuntergang sehr hoch, dagegen Mittags und wenn die Sonne den Vorplatz der Höhle bescheint, auch bei Dürre und Höhenrauch sehr niedrig stehn soll.

Diese Gasentwicklung kommt, wie die *Pyrmonter* Mineralquellen, aus der Formation des *bunten Sandsteins,* und liegt über der *Trinkquelle* 66 Fuss. Mit den Kohlensäure-Exhalationen aus den Mineralquellen steht sie wohl in keinem unmittelbaren Zusammenhang, da diese Spannung haben.

Ich komme nach dieser Abschweifung zur Betrachtung der übrigen Verhältnisse der Mineralquellen im östlichen Abhange des *Teutoburger Waldes* zurück.

Sehr auffallend ist die niedrige und so sehr veränderliche Temperatur der *Meinberger* Mineralquellen. Ich fand am 20. April 1833 den *Neubrunnen* + 4°, 2 R. und die *alte Trinkquelle* + 5°,2 bei + 4°,8 Luftwärme. Da das Wasser der letzteren durch eine Pumpe gefördert wird, so dürfte es wohl diesen Grad mehr in der Röhrenleitung gewonnen haben, um so mehr, da das aus der Douschröhre ausströmende Kohlensäuregas ebenfalls 4°,2 R. hatte. Nach Brandes zeigten die Mineralquellen nachstehende Temperaturen:

				Alte Trinkq.	Neubr.
1830.	11.	Aug.	bei 17°,5	10°,5	11°,2
	14.	-	- 16°	9°,3	10°,1
1832.	6.	Febr.	- 5°	5°,5	6°,0
	29.	-	- 1°	5°,5	5°,0
	29.	März	- 5°	5°,5	5°,0
	31.	-	- 13°	6°,6	6°,0
	8.	April	- 11°	6°,0	5°,5
	12.	Mai	- 14°	6°,5	
	21.	-	- 18°		6°,5
				6°,85	6°,9

Die Abhängigkeit der Temperatur dieser Quellen von der Luftwärme ist unverkennbar. Brandes findet die mittlere Temperatur von *Salzuflen,* 3 Meilen von *Meinberg,* aus 8 jährigen Beobachtungen 7°,8 R. Dieses Mittel ist aber wenigstens

um 1° zu hoch, da es bloss aus Tagesbeobachtungen abgeleitet worden. Die wahre mittlere Temperatur von *Salzuflen* dürfte also kaum 6°,8 und nahe so viel auch die von *Meinberg* sein. Diess stimmt ziemlich nahe mit obigen mittleren Quellentemperaturen, welche aber etwas zu niedrig sein möchten, da die meisten Beobachtungen *unter* dem Mittel liegen. Da in diesen Breiten die Quellentemperatur um ohngefähr 1°,5 höher ist, als die mittlere Lufttemperatur, so ist auch deshalb 6°,9 für die Quellentemperatur von *Meinberg* zu gering, und sie dürfte sich daher wohl auf ohngefähr 8° stellen. So weit also diese unvollständigen Beobachtungen zu schliessen erlauben, dürfte das jährliche Mittel der Temperatur jener Mineralquellen zu *Meinberg* ziemlich nahe mit der mittleren Temperatur der dortigen süssen Quellen übereinstimmen.

Die *Meinberger* Mineralquellen bieten demnach das gewiss sehr seltene Beispiel dar, dass ihre Temperatur sehr veränderlich ist, und der äussern Luftwärme folgt, und dass dieselbe wahrscheinlich ziemlich nahe mit der mittleren Temperatur der dortigen süssen Quellen übereinstimmt *).

Mir ist unter der grossen Zahl von Mineralquellen in hiesiger Gegend, in den Umgebungen des *Laacher See's* und in der *Eifel*, deren Temperaturen ich seit vielen Jahren beobachtet habe, noch keine einzige vorgekommen, die eine solche Veränderlichkeit gezeigt hätte **), und die nicht wenigstens um einige Zehntel die mittlere Temperatur benachbarter süsser Quellen übertroffen hätte. Von Buch ***) führt ebenfalls an, dass er bis jetzt noch kein Sauerwasser aufgefunden habe, dessen Temperatur nicht jederzeit die der laufenden und reinen Quellen übertroffen hätte.

Die so veränderliche Temperatur der *Meinberger* Mineralquellen, bei so reichem Kohlensäure-Gehalt dürfte aber den au-

*) Ein Jahrlang fortgesetzte Temperatur-Beobachtungen dieser Mineralquellen und benachbarten süssen Quellen wären sehr zu wünschen.

**) Vergl. meine vorige Abhandlung S. 269. Meine seitdem mit denselben Thermometern fortgesetzten Beobachtungen haben dargethan, dass die grössten jährlichen Differenzen der ersten jener Mineralquellen nur 0°,4, der zweiten und dritten gar nur 0°,2 sind.

***) Poggend. *Ann.* B. XII. S. 415.

genscheinlichsten Beweis liefern, dass ihre Entstehung gar nicht tief gesucht werden darf. Nicht sehr schwierig dürfte sie zu enträthseln sein. Die *Meinberg* umgebenden Höhen bestehen aus *Muschelkalk*, der, wenn auch nicht so sehr zerklüftet, wie die *Kreide*, doch gewiss so viele Spalten enthält, dass die Meteorwasser bis in die Thalmulde, die vom *Keuper* ausgefüllt ist, gelangen. Hier begegnen sie den aus dem *bunten Sandstein* oder aus noch grösserer Tiefe kommenden Strömen von Kohlensäuregas, absorbiren davon, und es bildet sich ein Kohlensäuerling, welcher sofort Eisen und kohlensaure Erden aus den Gebirgsschichten auflösen wird. Der starke hydrostatische Druck des Wassers in den Canälen des *Muschelkalks* wird aber auf gleiche Weise die Absorption der Kohlensäure, wie das heftige Ausströmen des überschüssigen Gases befördern. Dass dieses Wasser nicht tief in das *Muschelkalk*-Gebirge eindringen kann, dass ferner keine bedeutenden Wasser-Ansammlungen darin vorkommen können, zeigt die Abhängigkeit der Temperatur der Quellen von der der Atmosphäre, und rechtfertigt das, was oben im Allgemeinen über die Zerklüftung des *Muschelkalks* gesagt worden ist. Dass endlich überhaupt das Wasser der *Meinberger* Mineralquellen keinen weiten Lauf haben könne, zeigt der verhältnissmässig geringe Gehalt derselben an fixen Bestandtheilen *).

*) S. Brandes a. a. O. S. 292 u. 300. Wie wenig der Kohlensäure-Gehalt allein den Reichthum einer Mineralquelle an fixen Bestandtheilen bedingt, und wie sehr diese von einem längeren unterirdischen Laufe abhängig sind, kann ich durch nachfolgende Beispiele darthun.

10000 Th. Wasser nachbenannter Quellen lieferten an feuerbeständigen Bestandtheilen:

Mineralquelle am *Laacher See*	2,8	Th.
- bei *Wehr*	3,9	-
- zu *Lamscheid*	5,9	-

obgleich alle drei ungemein reich an Kohlensäure sind. Dagegen lieferten

ein Brunnen unter dem hiesigen Laboratorium	5,4	Th.
ein zweiter ebenfalls im Schlosse	5,8	-

obgleich beide kaum Spuren von Kohlensäure zeigen. Besonders auffallend ist aber, dass der Gehalt der letzteren an kohlensauren Erden grösser, als in jenen an Kohlensäure so reichen Mineralquellen ist.

Die *Meinberger* Säuerlinge sind also gewiss ganz nahe an der Erdoberfläche gebildete Mineralquellen, und liefern den augenscheinlichen Beweis, dass sich überall Mineralquellen bilden können, wo nur Wasser und Kohlensäuregas-Ströme einander begegnen *). Dass Mineralquellen nur in Thälern vorkommen, während oft süsse Quellen noch nahe am Gipfel hoher Berge angetroffen werden, rührt nicht davon her, weil jene nur in grosser Tiefe entstehen, sondern weil Kohlensäureexhalationen nicht bis zu den Höhen der Berge gelangen, indem sie schon in den Thälern wegen geringerer Hindernisse Auswege finden.

Eine im vorigen Jahre an einem *Grauwacken*felsen, etwa 4 Fuss über einer Mineralquelle im *Brahlthale*, gemachte Beobachtung scheint die wichtige Bedeutung des Verwitterungs-Processes für die Bildung der Mineralquellen aufs Neue darzuthun. Ich fand nämlich an demselben einen weissen, wollähnlichen Salzbeschlag, wovon ich 0,6 Gr. sammelte, und der zusammengesetzt war aus:

Kohlensaurem Natron	0,5012
Schwefelsaurem -	0,0519
Kochsalz	0,0469
Sa.	0,6

Die Bildung dieser Efflorescenz konnte nicht lange vorher erfolgt sein; denn bei einem vier Monate früheren Besuch dieser Stelle war noch nichts wahrzunehmen gewesen. Uebrigens ist die Fläche, an welcher sich die Efflorescenz zeigte, erst seit 6 Jahren entblösst, indem damals in meiner Gegenwart ein an dieser *Grauwacke* gelegener *Kalksinter*felsen weggesprengt wurde. Dem etwaigen Einwurfe zu begegnen, dass eine kleine, kaum sichtbare Seitenader der Mineralquelle an dieser Stelle,

Die Mineralquellen am *Laacher See* und bei *Wehr* können ihrer localen Verhältnisse wegen höchstens einen 1/6 Meile langen unterirdischen Lauf haben.

Ich werde über diesen Gegenstand bei anderer Gelegenheit meine Beobachtungen mittheilen.

*) Diese Ansichten habe ich namentlich in Beziehung auf die kohlensaures Natron haltigen Säuerlinge zuerst in meinem Werkchen „Die vulcanischen Mineralquellen Deutschlands und Frankreichs. Bonn, 1826" und nachher an mehreren anderen Orten ausgesprochen. Vergl. das *Jahrb. d. Ch. u. Ph.* 1827. H. 9. S. 119.

gleichsam ein Haarröhrchen, durch allmälige Verdunstung des heraussickernden Mineralwassers diesen Salzbeschlag erzeugt haben könne, bemerke ich, dass der Felsen eine sehr dichte *Grauwacke* ist, und dass die Efflorescenz auf der schiefrigen Ablösungsfläche sich befand. Die Aehnlichkeit der Zusammensetzung der löslichen Bestandtheile des Mineralwassers, und das Hervorkommen desselben unmittelbar aus der *Grauwacke* machen es sehr wahrscheinlich, dass dieses Gestein, so wie hier zu Tage so auch im Innern, durch eine von den Kohlensäure-Strömen bewirkte Efflorescenz dem Sauerwasser die löslichen Salze zum Theil liefere *). Dieselben bestehen nämlich aus

Kohlensaurem	Natron	0,5012
Schwefelsaurem	-	0,0684
Kochsalz		0,0799
		0,6495

Aehnliche Efflorescenzen in dortiger Gegend habe ich schon früher beschrieben **), seitdem habe ich sie auch dort sehr häufig an frischen Mauern, an dem Bewurfe von Mauern u. s. w. gefunden. Es ist diess nicht auffallend, da alle Materialien, womit dort gemauert wird, Steine, vulcanischer Sand, Trass etc. mehr oder weniger reich an Alkalien sind, und nirgends Kohlensäureexhalationen häufiger, als in jenen ganz damit erfüllten Thälern vorkommen.

Da die Glieder der Flötzformation Alkalien gewiss als höchst untergeordnete Bestandtheile, zum Theil wohl kaum Spuren davon enthalten: so sind in den Mineralquellen des östlichen Abhanges des *Teutoburger Waldes*, die Kohlensäure-Strömen ihre Entstehung verdanken, Natron- und Kalisalze ebenfalls als sehr untergeordnete Bestandtheile zu erwarten. Diess ist auch der Fall, und kohlensaure Alkalien fehlen gänzlich, da schwefelsaure und Haloidsalze von Kalk und Magnesia vorkommen.

Die ebenfalls von Brandes untersuchte Schwefelquelle bei *Meinberg* hat mich in meiner Ansicht ***) über die Bildung der Schwefelquellen durch Zersetzung schwefelsaurer Salze mittelst organischer Substanzen bestärkt. Diese Quelle liegt in

*) Vergl. das *Jahrb. d. Ch. u. Ph.* a. o. a. O.

**) Vulcanische Mineralquellen S. 241.

***) *Jahrb. d. Ch. u. Ph.* 1832. H. 21 u. 22. S. 251 u. fg.

in einer morastigen, mit organischen Ueberbleibseln durchdrungenen Wiese, das Wasser enthält viele schwefelsaure Salze, und hat keinen Abfluss: Verhältnisse, welche der Bildung von Schwefelwasserstoff äusserst günstig sind. An den Wänden der Quellenfassung fand ich einen Absatz von Schwefel, Eisenocher und Schwefeleisen, gerade so, wie ich letzteres in Krügen gefunden habe, die mit einem Glaubersalz haltigen, mit etwas Zucker versetzten Wasser gefüllt, und 3½ Jahre lang aufbewahrt gewesen waren *).

Dass auch diese Quelle keinen tiefen Ursprung habe, und daher um so mehr die Bildung von Schwefellebern in den oberen, mit organischen Ueberresten imprägnirten, Erdschichten von Statten gehen könne, beweiset ihre niedrige Temperatur von 5° R. bei 8°,5 Luftwärme. Nach Brandes variirte sie zwischen 2°,5 (Febr.) und 13° (Aug.) und zeigte sich mithin auch von der Luftwärme abhängig. Die geognostischen Verhältnisse, *Muschelkalk* auf den Höhen und *Keuper* als Ausfüllung des Thales, sind dieselben, wie zu *Meinberg*.

Eine gleichfalls von Brandes untersuchte Mineralquelle bei *Bellenberg* ist von keiner besonderen Bedeutung. Ich fand sie am 20. April 1833 5°,2 R. bei 8° Luftwärme, Brandes im Aug. 1830 12°,7 bei 19° Luftwärme. Ihre Temperatur ist also ebenfalls von der äusseren abhängig.

Oberhalb *Vinsebeck* entspringt aus dem *bunten Sandstein* eine Mineralquelle, die gegen die vorhergehenden in *Lippe-Detmold* die höhere Temperatur von 7°,8 bei 8°,3 Luftwärme zeigte. Ihr Geschmack ist schwach eisenhaft. Kohlensäuregas entwickelt sich sparsam von Zeit zu Zeit aus ihr, und an der steinernen Fassung befindet sich eine starke Ocher-Ablagerung. Der Abfluss ist schwach.

Nicht weit von dieser Quelle befindet sich, wie mir der Pastor von *Vinsebeck* sagte, eine zweite, aus welcher sich mehr Gas entwickeln soll.

Am Fusse der *Hinnenburg*, nicht weit von *Brakel*, entspringt eine Mineralquelle, die ich 5°,2 bei 5°,9 Luftwärme fand. Der Geschmack ist nach Schwefelwasserstoff. Aus dem

*) *Jahrb. d. Ch. u. Ph.* 1832. H. 7. S. 378.

Wasser entwickelt sich etwas Gas. Nach Hrn. Dr. Witting's*) mir gütigst mitgetheilten Resultaten seiner Analyse dieses Wassers enthalten 10000 Th. 8,7 Th. fixe Bestandtheile, 39 C. Z. Kohlensäuregas und 1,56 C. Z. Schwefelwasserstoffgas. Die ersteren bestehen aus schwefelsauren Salzen, kohlensauren Erden, kohlensaurem Eisenoxydul und geringen Mengen von Chlormetallen, wie die aller der dortigen Mineralquellen. Die Bildung des Schwefelwasserstoffs ist wohl derselben Ursache zuzuschreiben, wie bei der Schwefelquelle zu *Meinberg*. Nach Witting entspringt sie in einem Lager von *bituminösem Mergelschiefer* und *Thon*, und Schwefelkies zeigte sich beim Aufgraben der Quelle.

Zwischen *Brakel* und *Driburg*, in der Nähe von *Istrup* und *Schmechten*, im sogenannten *Madholz* besuchte ich die von Hoffmann angeführten Kohlensäuregas-Exhalationen in mehreren mit Wasser angefüllten Gruben. Da das Wasser, aus welchem die Gasblasen aufsteigen, nach der damit vorgenommenen Prüfung, sich sehr rein verhielt; da ferner weder an der Oberfläche des Bodens, noch bis zu einer Tiefe von 3 Fuss Ocher-Ablagerungen zu bemerken waren: so können diese Gruben, obgleich sie ganz das Ansehen von Säuerlingen haben, nichts anderes, als reine Gasexhalationen (Gasquellen) sein, die durch, auf der Oberfläche angesammeltes, Regenwasser treten.

So bedeutend auch diese Gasentwicklungen demjenigen vorkommen mögen, der die ähnlichen in vulkanischen Gegenden, wie namentlich in den Umgebungen des *Laacher See's* und in der vulkanischen *Eifel* noch nicht gesehen hat: so kommen sie doch gegen diese letzteren, in so ungeheurem Maassstabe auftretenden, Entwicklungen kaum in Betracht.

Das aus jenen Gruben ausströmende Gas fand ich eben so rein aus Kohlensäuregas bestehend, wie die übrigen der von mir untersuchten Kohlensäuregas-Exhalationen. Schwefelwasserstoffgas scheint nicht, wenigstens nicht in merklicher Menge vorhanden zu sein. Bleizucker-Lösung zu dem Wasser der Gruben getröpfelt, bewirkte nur eine schwache *weisse* Trübung.

*) Vergl. auch dessen Bemerkungen über die Mineralquellen zu *Brakel* in den *Ann. d. Pharm.* B. III. H. 2. S. 170 u. fg.

Nicht weit von hier entfernt liegt die *Schmechtener* Mineralquelle. Sie ist zwar in Stein gefasst, aber ringsumher versumpft, und ohne Abfluss. Temp. 7°,2. Es entwickelt sich aus ihr nur sparsam Kohlensäuregas, und sie setzt etwas Eisenocher ab.

Bei dem Dorfe *Herste,* eine Stunde südöstlich von *Driburg,* findet sich ebenfalls eine Mineralquelle. In früheren Jahren war die ganze Umgebung ein Sumpf, wie auch jetzt noch solche sumpfige Stellen, in denen man die Gegenwart von Schwefelwasserstoff erkennt, dort angetroffen werden. Mit grosser Mühe liess der Freiherr *von Siersdorpf* vor einigen Jahren diese Mineralquelle fassen, und den Abfluss des Wassers 11 Fuss höher legen. Dadurch hat sich zwar die Kohlensäure-Entwicklung aus dem Wasser etwas vermindert; in einzelnen Perioden und wieder nach längeren Unterbrechungen ist sie aber doch noch ziemlich stark. Der Geschmack des Wassers ist angenehm säuerlich und eisenhaft; wenn zu Zeiten ein schwacher Beigeschmack noch Schwefelwasserstoff zu bemerken ist, so erklärt er sich hinlänglich aus den vorhin angeführten Umgebungen. Das Wasser setzt vielen Eisenocher ab. Die Temperatur der Quelle fand ich 7°,6 bei 8°,5 Luftwärme.

Von den wiederholt untersuchten und beschriebenen *Driburger* Mineralquellen habe ich nur weniges anzuführen. Die Kohlensäure-Entwicklungen, nicht nur aus den Quellen selbst, sondern an vielen Stellen in deren Umgebungen, sind sehr bedeutend, und nach der Untersuchung der aus der Trinkquelle zu schliessen, sehr rein. Die Trinkquelle fand ich 8°,2 und diess scheint ihre constante Temperatur zu sein. Wenn dieser, der mittleren Quellentemperatur von *Driburg* wahrscheinlich nahe kommende Wärmegrad zwar keinen tiefen Ursprung der Quelle andeutet: so ist er doch wohl da zu suchen, wohin die äusseren Temperatur-Veränderungen nicht mehr dringen. Uebrigens scheinen der *Luisenbrunnen* und der *Wiesenbrunnen* aus noch grösseren Tiefen zu kommen, da nach Ficker jener 10°, dieser gar 12° R. warm ist.

So wie die sämmtlichen in dieser Abhandlung angeführten, und ausserdem noch mehrere andere auf dem östlichen Abhange des *Teutoburger Waldes* vorkommenden Mineralquellen einen gemeinschaftlichen Charakter besitzen, nämlich mehr oder

weniger eisenhaltig sind, schwefelsaure Salze als prädomirende Bestandtheile, Chlormetalle oder salzsaure Salze aber nur in geringen, und kohlensaure Erden in gewöhnlichen Mengen enthalten: so sind auch alle Gasexhalationen aus ihnen und neben ihnen von gleicher Beschaffenheit: sie bestehen nämlich aus fast ganz reiner Kohlensäure. Eben deshalb können sie nicht von atmosphärischer Luft herrühren. Da wo diese Mineralwasser in anhaltende Berührung mit organischen Substanzen kommen, erleiden die schwefelsauren Salze eine theilweise Zersetzung, und es bilden sich Schwefelquellen.

Dagegen am westlichen Abhange des *Teutoburger Waldes* giebt es gar keine Säuerlinge, weil es an Kohlensäuregas-Strömen fehlt. Man kennt überhaupt nur eine einzige Mineralquelle, die erst kürzlich entdeckte Therme zu *Lippspringe* mit ebenfalls vorwaltenden schwefelsauren Salzen *); aber eine ganze Reihe von Salzsoolen, von *Salzkotten* bis *Unna*, fast in einem Zuge, tritt hier auf, obgleich auch am östlichen Abhange und etwas entfernter von dem Gebirgsrücken mehrere Soolen vorkommen. Am westlichen Abhange finden sich zwar auch Gasexhalationen aus den süssen Quellen; sie bestehen **) aber grösstentheils aus Stickgas mit wenigen Procenten Sauerstoffgas und enthalten gar kein Kohlensäuregas. Nur in der Gasentwicklung aus der Therme zu *Lippspringe* findet sich neben dem Stickgas etwas Kohlensäuregas, aber noch weniger Sauerstoffgas, als in jenen. Höchst wahrscheinlich rühren alle diese Exhalationen von atmosphärischer Luft her, die einen Theil ihres Sauerstoffs durch Bildung von Kohlensäure mittelst Oxydation kohlenstoffhaltiger Substanzen, welche von den süssen Quellen absorbirt, von der Therme theilweise entbunden wird, eingebüsst hat.

Was die Temperatur der Quellen betrifft: so zeigen am östlichen Abhange die *Meinberger* Mineralquellen eine grosse Veränderlichkeit und Abhängigkeit derselben von der äussern, die übrigen, die *Pyrmonter* Mineralquellen (+ 8°,3 bis + 10°) mit eingeschlossen, einen ganz oder doch nahe constanten Temperaturgrad. Nur die letzteren dürften daher zu den Thermen

*) S. meine vorige Abhdlg.

**) A. a. O. S. 257.

gehören *). Am westlichen Abhange besitzt dagegen eine grosse Zahl süsser Quellen eine die mittlere des Orts übersteigende und höchst wahrscheinlich ganz oder nahe constante Temperatur. Alle diese Quellen gehören daher zu den Thermen. Es zeigt sich hier die merkwürdige Erscheinung, dass die wärmste unter diesen *süssen* Quellen, die wärmste Paderquelle (12°,96), *alle* die obengenanten Mineralquellen am östlichen Abhange, und die *kältesten* unter jenen süssen Quellen (6°,4, 7°, 7°,4) während der kalten Jahreszeit selbst noch die *Meinberger* Mineralquellen (4°,2) in ihrer Temperatur übersteigt. Alle diese verschiedenen Verhältnisse finden in Entfernungen von einigen Meilen statt. — Wenn nicht schon *Gastein* und *Pfäfers* ein weit mehr in die Augen fallendes Beispiel darböten, dass Wässer mit sehr bedeutend erhöhter Temperatur der Erde entquellen können, ohne jedoch mehr an fixen Bestandtheilen zu enthalten, wie die ärmste süsse Quelle: so würden auch die warmen unter den süssen Quellen am westlichen Abhange des *Teutoburger Waldes* Belege hiezu liefern.

II.

Ein einfaches Mittel, die Fällung des Eisens aus den Mineralwassern zu verhüten,

von

GUSTAV BISCHOF.

Unter ähnlichem Titel habe ich in dem Jahrbuche der Chemie und Physik 1829 Heft 9. S. 26 u. fg. einen Aufsatz mit-

*) Der Begriff einer Therme ist wohl nicht bloss so festzustellen, dass darunter eine Quelle verstanden wird, deren Temperatur die mittlere der in ihrer Wärme veränderlichen, benachbarten süssen Quellen übertrifft; sondern dass sie auch eine constante Temperatur habe. An einem anderen Orte werde ich übrigens zu zeigen mich bemühen, dass es auch Thermen geben kann, die in ihrer Temperatur noch etwas schwanken.

getheilt, und darin theils früher schon bekannte, theils ein neues Mittel (Zucker) angeführt, die aber alle ihren Zweck, die Fällung des Eisens zu verhindern, nicht ganz erfüllten. Durch einige später angestellte Versuche glaubte ich die Ueberzeugung gewonnen zu haben, dass die Fällung des kohlensauren Eisenoxyduls auf Kosten der in dem Mineralwasser enthaltenen atmosphärischen Luft erfolge; denn als ich einen kupfernen Kolben unter dem Quellenspiegel eines sehr eisenhaltigen Säuerlings, der bald in den Flaschen einen Theil seines Eisens fallen lässt, ganz anfüllte, und hierauf durch Hitze den ganzen Gasgehalt austrieb, blieb nach Absorption der Kohlensäure durch Aetzlauge ein Gasrückstand, der auf 100 Maass Wasser 3,6 Maass betrug und 19,4 Proc. Sauerstoffgas enthielt. Ungeachtet dieses Erfolgs schien es mir jedoch bei näherem Nachdenken sehr paradox, dass im Innern der Erde in dem Wasser kohlensaures Eisenoxydul und Sauerstoff neben einander sollten bestehen können, während in den verschlossenen Flaschen die höhere Oxydation des Eisenoxyduls und dadurch bewirkte theilweise Ausscheidung als Eisenoxydhydrat erfolgt. Es kam mir daher sehr wahrscheinlich vor, dass jener, in seiner Zusammensetzung der atmosphärischen Luft sehr nahe kommende, Gasrückstand, grösstentheils von der in dem Kolben enthaltenen Luft herrühre, die beim Einfüllen des Wassers durch theilweisen Austausch mit dem Kohlensäuregas dem Wasser sich beigemischt hätte. Unter dieser Voraussetzung musste sich aber, durch gänzlichen Ausschluss der atmosphärischen Luft, die Fällung des Eisens vollsändig verhüten lassen. Ich füllte daher mehrere Flaschen unter dem Quellenspiegel eines sehr eisenhaltigen Mineralwassers, kehrte sie dann um, brachte einen grossen Trichter in die Mündung derselben und liess das aus dieser Quelle sich reichlich entwickelnde Kohlensäuregas eintreten. Die ganz mit diesem Gas angefüllten Flaschen kehrte ich nun abermals um, füllte sie von neuem mit Wasser, und verkorkte sie unter dem Quellenspiegel. Der Erfolg entsprach ganz meinen Erwartungen. Diese Füllung nahm ich im Juni vorigen Jahres vor, stellte die Flaschen, ohne den Korkstöpsel mit Pech und Leder zu überziehen, umgekehrt in mein Wohnzimmer, wo das Wasser zur Sommerzeit oft einer Temperatur von 20 und einigen Graden ausgesetzt war, und selbst in diesem Augenblick,

Ende Februar, also 9 Monate nach dem Füllen, hat sich noch nicht der geringste Eisenabsatz gezeigt, während ebendasselbe Wasser schon am zweiten Tage nach dem gewöhnlichen Füllen sich trübt, einen grossen Theil seines Eisens fallen lässt, und beim geringsten Umschwenken eine trübe Ocherbrühe giebt.

Es ist die grösste Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass andere Eisenwasser bei gleichen Vorkehrungen beim Füllen eben so gut sich conserviren werden, und so liessen sich also bei Beobachtung eines so einfachen Kunstgriffes, der bloss die dreifache Zeit des Füllens fordert, die Eisenwasser mit ihrem ganzen Eisengehalt für eine lange Zeit erhalten, ohne dass durch irgend einen fremden Zusatz die Natur des Wassers im mindesten verändert würde. Freilich setzt dieses Verfahren eine hinlängliche Entwicklung von Kohlensäuregas aus der Quelle voraus und lässt sich daher nur bei den an diesem flüchtigen Bestandtheil sehr reichen Mineralquellen anwenden. Die stärksten und berühmtesten unter den sogenannten Stahlwässern sind aber gerade die, aus welchen Kohlensäuregas in ununterbrochenen Strömen sich entwickelt.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich nun, dass Mineralquellen, so lange sie kohlensaures Eisenoxydul enthalten, kein Sauerstoffgas oder doch gewiss nur sehr wenig davon in Absorption halten können. Das Sauerstoffgas, welches die Analysen solcher Eisenquellen häufig angeben, gehört daher nicht dem Mineralwasser an, sondern hat sich grösstentheils erst beim Füllen des Gasentwicklungs-Gefässes mit Wasser demselben beigemischt. Um den reinen Gasgehalt eines Mineralwassers zu erhalten, muss man demnach das Gasentbindungsgefäss vor dem Einfüllen des Wassers mit derjenigen Luft anfüllen, womit das zu untersuchende Wasser gesättigt ist, oder wovon es wenigstens die grösste Menge absorbirt hält; denn nur dadurch kann erreicht werden, dass nicht ein theilweiser Austausch zwischen dem Gas des Wassers und der Luft des Gefässes erfolgt.

Da bei weitem in den meisten Fällen, und namentlich bei den eisenhaltigen Mineralwässern, die Kohlensäure der prädominirende gasförmige Bestandtheil ist: so kann es wohl als ziemlich allgemeine Regel gelten, dass das Gasentbindungs-Gefäss mit Kohlensäuregas gefüllt wird. Entwickelt sich dieses Gas aus dem zu untersuchenden Wasser selbst, so füllt

man am zweckmässigsten das Gefäss mit dieser natürlichen Kohlensäuregas-Exhalation. Im entgegengesetzten Falle bedient man sich hierzu der künstlichen Kohlensäure.

Die Meteorwasser, welche in die Erde eindringen, Kohlensäure absorbiren und dadurch Mineralquellen werden, enthalten, wie alle Wasser auf der Erdoberfläche, atmosphärische Luft. Mit Wahrscheinlichkeit ist anzunehmen, dass sie da, wo sie mit grossen Quantitäten Kohlensäuregas in Berührung kommen, durch Austausch einen Theil ihrer atmosphärischen Luft, und den Rest ihres Sauerstoffgases durch Auflösung von Eisenoxydul ganz oder grösstentheils verlieren. Indem sich sonach ein Theil dieses Oxyduls in Eisenoxydhydrat umwandelt, und ausscheidet, werden sie, wenn sie zu Tage kommen, nur noch das Stickgas der zurückgebliebenen atmosphärischen Luft, oder doch nur sehr geringe Mengen Sauerstoffgas enthalten. Daher findet man stets in dem Gas, welches aus einem Eisenwasser in einem auf gewöhnliche Weise gefüllten Entbindungsgefäss durch Hitze ausgetrieben wird, so wie in der frei ausströmenden Kohlensäure eine grössere Menge Stickgas, wie in der atmosphärischen Luft.

Zur organischen und Agricultur-Chemie

I.

Das Mercaptan, nebst Bemerkungen über einige andere neue Erzeugnisse der Wirkung schwefelweinsaurer Salze, wie auch des schweren Weinöls, auf Sulphurete,

von

Wilhelm Christoph Zeise,

Professor der Chemie an der Universität zu Kopenhagen.

(Fortsetzung von S. 268.)

§. 9.

Der von der wässerigen Flüssigkeit durch Abzapfen geschiedene ätherische Körper kann nun in verschiedener Weise behandelt werden, je nachdem man entweder ohne Weiteres das vollkommen *reine* Mercaptan (welches nur aus gereinigtem Mercaptid erhalten werden kann) zu haben wünscht, oder ihn blos in so weit von dem indifferenten Theile befreiet haben will, als durch wiederholte Destillationen sich thun lässt (in welchem Zustand ich denselben, der Kürze wegen, *gereinigtes* Mercaptan nennen will); und auch im letzten Falle bleibt noch ein kleiner Unterschied in der Art des weitern Verfahrens, je nachdem man entweder blos Gewinnung von Mercaptan im Auge hat, oder zugleich Gelegenheit haben will zur deutlichen Beobachtung alles dessen, was zur weitern Aufklärung über die Beschaffenheit des rohen Productes dienen kann.

Dieses letztere Verfahren will ich zuerst beschreiben.

§. 10.

Hierbei schüttelt man den rohen Aether mit mehreren Portionen Wasser von ungefähr dem gleichen Umfange des angewandten Aethers so lange, bis das abgezapfte Wasser nicht mehr (oder mindestens nur höchst unbedeutend noch) verändert wird vom salpetersauren Bleioxyd und mit Bleizucker einen reinen citronengelben Niederschlag liefert, in welchem Falle gewöhnlich auch der Aether selbst frei erscheint von Schwefelwasserstoff *). Ein paar Male habe ich diesen Punct sehr bald erreicht (in welchen Fällen vielleicht theils die Abkühlung während der Destillation nicht stark genug, theils die angewandte Hydrosulphuret-Lösung minder als gewöhnlich mit Schwefelwasserstoff übersättigt gewesen sein mochte); gewöhnlich aber wird eine sehr oft wiederholte Behandlung mit Wasser dazu erfordert, was stets einen nicht unbedeutenden Verlust von Mercaptan mit sich führt, besonders, wenn man das Wasser in etwas grossen Portionen dazu anwendet. Der Aether scheidet sich gemeiniglich leicht von dem eingemengten Wasser bis zu dem Grad ab, dass er vollkommen klar erscheint.

Der in solcher Weise erhaltene Aether, welcher farblos ist, gleich dem aus dem Einfach- oder Zwiefach-Sulphurete, ist letzterem auch dem Geruche nach sehr ähnlich, obschon in dieser Beziehung ebenfalls wohl einiger Unterschied bemerkbar ist, unter andern hinsichtlich der Stärke desselben. Wenn auch in 8 bis 10 Maassen Weingeist gelöst, giebt dieser nicht rectificirte Aether, mit einer angemessenen Menge weingeistiger Bleizuckerlösung vermischt, den citrongelben krystallinischen Niederschlag in so reichlicher Menge, dass die Flüssigkeit einen ziemlich dicken Brei bildet; auch bewirkt er die bezeichnete Umwandlung des rothen Quecksilberoxydes mit beinahe der

*) Zur Prüfung des Aethers selbst auf eingemengten Schwefelwasserstoff (oder um einen vorsichtigeren Ausdruck zu brauchen — den Stoff, welcher die schwarzbraune Färbung mit Bleisalzen erzeugt) thut man wohl, *verdünnte* Bleizucker-Lösung in sehr kleinen Portionen zuzusetzen; denn setzt man plötzlich viel hinzu, so entzieht sich eine Spur jener Einmengung leicht der Aufmerksamkeit, wenigstens so lange, bis das Gemeng etwas gestanden hat, wo dann nämlich sich zu zeigen pflegt, dass die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit einige Zeit hindurch mehr oder minder bräunlich gefärbt erscheint.

nämlichen Heftigkeit, wie jener leichter verdampfbare geringe Theil des vom Einfach-Sulphuret erhaltenen Aethers (vergl. §. 4).

Dessenungeachtet ist dieser *mit dem Hydrosulphuret dargestellte Aether* weit davon entfernt, reines Mercaptan zu sein; denn wenn man ihn einer Destillation unterwirft, bei langsam bis ungefähr 102° steigender Wärme, so ist der Rückstand (der nun gewöhnlich $^1/_{10}$ dem Maasse nach, beträgt) ganz ohne Wirkung auf das Quecksilberoxyd und erweist sich auch bei anderen Prüfungen ebenfalls als völlig entblöst vom Mercaptan. Hierzu kommt noch, dass durch neue Destillationen des erhaltenen Destillats noch mehr von dem indifferenten Aether abgeschieden werden kann; so dass man zuletzt nur $^2/_3$ von dem Volum des rohen Productes in Form eines Aethers gewinnt, der bei einer 62° nicht übersteigenden Temperatur unverändert übergeht.

Ob der hierbei erhaltene indifferente, geringere Theil im Wesentlichen eins sei mit dem von dem Aether des Einfach-Sulphurets erhaltenen, jederzeit ohne Vergleich grössern, darüber kann ich noch nicht entscheiden; dem Geruche nach zu urtheilen, scheint allerdings noch einige Verschiedenheit obzuwalten, indem ersterer eine Beimengung von Thialöl zu verrathen scheint *).

Um den bei angegebener Temperatur übergegangenen Aether sicherlich ganz wasserfrei zu erhalten, ist nur nöthig, denselben früher oder später einer Behandlung mit Chlorcalcium zu unterwerfen, so dass man ihn damit hinstellt und nach einiger Zeit wieder davon abgiesst; indess habe ich ihn jederzeit nach

*) Ein paar Male habe ich Gelegenheit gehabt zu beobachten, dass Aether, welcher nicht vollkommen davon befreiet war, und der mit Bleizucker eine braune Färbung erzeugte, bei Rectification dennoch einen bedeutenden Theil jenes Destillates lieferte, worin keine Spur davon zu entdecken war, während nunmehr das Residuum hingegen ziemlich reich daran erschien. Diess *scheint* dem ganz zu widersprechen, was zu erwarten war, wenn jene Färbung nicht theilweise herrührt von etwas Anderm, als von Schwefelwasserstoff. Die braune Farbe einer Beimengung von Schwefelbaryum zuzuschreiben, welches durch Ueberspritzen mit fortgeführt worden sei, erscheint mit Rücksicht auf die vorausgegangene Behandlung mit vielem Wasser ebenfalls nicht angemessen.

dieser Behandlung nochmals destillirt. — Der in solcher Weise zubereitete Stoff kommt dem reinen Mercaptan ziemlich nahe; und ich zweifele daran, dass man durch blose Rectificationen viel weiter gelangen könne.

§. 11.

Das specifische Gewicht jenes blos durch Rectificationen gereinigten Mercaptans (welches ich eigentlich zu einem grossen Theile meiner Versuche angewandt habe) fand ich = 0,845 bei 17°; und nach einer neuen Rectification, bis blos zur Hälfte, bei noch niedrigerer Temperatur, als die, bei welcher es erhalten worden (ungefähr bei 58°), fand ich beinahe ganz dasselbe specifische Gewicht. Dass es auch jetzt noch indifferenten oder nicht metallbindenden Aether enthält, lehrt deutlich dessen Verhalten zum rothen Quecksilberoxyd und zum Kalium. Das damit bereitete Quecksilber-Mercaptid hat nämlich, selbst nachdem es lange bei ungefähr 100° im geschmolzenen Zustande erhalten worden, einen starken eigenthümlichen Geruch und giebt beim nachherigen Auslaugen mit Alkohol eine Flüssigkeit, welche beim Zusatze von Wasser stark sich trübt. Auch mit Kalium giebt es eine Salzmasse, welche, selbst nachdem sie längere Zeit hindurch einer Hitze von ungefähr 100° ausgesetzt gewesen, einen äther- oder ölartigen Körper absetzt, wenn sie in Wasser aufgelöst wird, wogegen bei Anwendung von Mercaptan, welches aus gehörig gereinigtem Quecksilber-Mercaptid ausgeschieden worden, nichts der Art stattfindet.

§. 12.

Anstatt die Reinigung von Schwefelwasserstoff vollständig durch Wasser zu bewerkstelligen, kann man diese (um den bedeutenden Verluste von Mercaptan bei diesem Verfahren zu entgehen) zum grössten Theil auch mit Quecksilber-Mercaptid oder, wenn man will, mit Quecksilberoxyd ausführen. Bei Anwendung des letztern muss man aber erst den grössten Theil des indifferenten Aethers abscheiden. Da ich nämlich bei einem Versuch, um den Schwefelwasserstoff hinwegzuschaffen, etwas Quecksilberoxyd zu Aether fügte, welcher nur mit einer Portion Wasser geschüttelt und hierauf mit ein wenig Chlorcalcium

bei Seite gestellt worden war, so nahm es nicht eine schwarze, sondern eine grünlichgraue Färbung an, indem es sich aufblähete oder zu einer sehr voluminösen Masse aufschwoll. Selbst nach längerem Stehen blieb die Farbe grünlichgrau, obwohl der überstehende Aether immer noch reich war an Schwefelwasserstoff. Das Ganze wurde nun einer Destillation unterworfen; aber das Uebergetriebene hielt auch dann noch einen nicht unbedeutenden Theil vom Schwefelwasserstoff zurück, und der schlammartige Theil hatte kaum eine etwas dunklere Farbe angenommen, die nun aber eine Beimengung von Roth zeigte.

Die Reinigung vom Schwefelwasserstoff ohne sonderlichen Verlust von Mercaptan geschieht demnach, insofern man nur *gereinigtes* Mercaptan verlangt, am besten so, dass man zuerst den rohen Aether mit ein paar Portionen Wasser schüttelt (um unter Anderen desto sicherer zu sein vor einer Einmengung von übergesprütztem Hydrosulphuret), ihn hierauf etwas stehen lässt über wenig grobgestossenem Chlorcalcium, dann bei langsam steigender Wärme einer Destillation unterwirft, bis diese bei ungefähr 112° nur sehr langsam von Statten geht, und nachher das Destillat mit so viel feingeriebenem Quecksilber-Mercaptid schüttelt, bis die abgegossene Flüssigkeit wenig oder gar keinen Schwefelwasserstoff mehr durch Bleizucker erkennen lässt; nun erst unterwirft man das Ganze einer nochmaligen Destillation bis ungefähr zum nämlichen Punct, und rectificirt endlich dieses Destillat, bis man eine Flüssigkeit erhält, welche bei einer Temperatur von beiläufig 60° unverändert übergeht.

§. 13.

Das *reine* Mercaptan erhält man am leichtesten auf folgende Weise:

Von dem durch eben beschriebenes Verfahren erhaltenen Destillate bereitet man, nach bloser Behandlung mit Chlorcalcium, ohne Weiteres, das Quecksilbermercaptid. Diess führe ich bei Arbeiten im Grossen folgendermassen aus:

Ich bringe eine Portion rothen Quecksilberoxydes, welches frei von unzersetztem Nitrat ist, in eine Tubulat-Retorte, verbinde es mit einer beinahe, jedoch nicht vollkommen schliessenden Vorlage, umgebe die Retorte mit Eis und die Vorlage mit

einem Gemenge von Eis und Kochsalz, und stelle den Apparat dann dermassen auf, dass der Retortenhals nur ganz wenig von der horizontalen Richtung abwärts sich neigt. Wenn ich hierauf annehmen kann, dass der Apparat gehörig abgekühlt sei, so giesse ich den Aether (anfangs in kleinen Portionen) durch eine, wie gewöhnlich gebogene und ausgeblasene, im Tubus der Retorte befestigte Röhre, hinzu, indem ich dafür sorge, dass beständig eine hinlänglich hohe Aethersäule zur Sperrung in der Röhre vorhanden ist. Ungeachtet der angewandten Abkühlung und ungeachtet dessen, dass der hierzu in Gebrauch gezogene Aether immer noch reich ist an dem indifferenten Theile, so ist die Wirkung dennoch im Anfange ziemlich heftig. Wenn man, nach dem Grade seiner Reinheit, 3 bis 4 Theile Aether auf 1 Theil des Oxydes hinzugesetzt hat, so nimmt man den Apparat aus dem Eise. Auf dem Boden befindet sich dann stets ein Theil unzersetzten Oxydes, zum Theil in fest zusammengeklumptem Zustande, wenn gleich ein grosser Ueberschuss von Aether hinzugesetzt worden. Dieses verschwindet wohl nachher, wenn die Masse, ohne Weiteres, bei gewöhnlicher Temperatur eine Zeitlang hingestellt wird; indess ist es doch am besten, die Wirkung bald durch Umrühren und Erwärmen zu unterstützen. Zu dem Ende stelle ich die Retorte in ein Chlorcalcium-Bad und erwärme dieses möglichst langsam, umgebe die Vorlage aber wiederum mit Eis; und wenn nun alles Mercaptid geschmolzen ist (was hier gewöhnlich eintritt, wenn die Wärme 40° erreicht hat), so erhalte ich das Oxyd unablässlich in Bewegung, wobei wieder eine ziemlich starke Wirkung eintritt. Ist der Tubus der Retorte nicht zu kurz und hält man die Vorlage recht kalt, so geht keine bedeutende Menge von Mercaptan bei dieser Arbeit verloren. Wenn sich endlich nichts Rothes mehr zeigt unter dem schwarzen Schwefelquecksilber auf dem Boden, so erhitze ich mehr und mehr, bis die Destillation bei ungefähr 114° sehr langsam von Statten geht *). Ich giesse nun die flüssige Masse von

*) Was während dieser ganzen Arbeit und, wie sich von selbst versteht, besonders im Anfang übergeht, ist gewöhnlich so reich an Mercaptan, dass es mit Vortheil ein paar Male zurückgegossen werden kann; gegen Ende besonders geht auch zum Theile Wasser mit über.

Schwefelquecksilber, welches sich auf dem Boden abgesetzt hat, in ein passendes Porcellangefäss ab, reibe hernach die erstarrte Masse fein und rühre das Pulver mit Spiritus von ungefähr 94° T. (0,85) zu einem dünnen Brei an, bringe diesen auf ein Filter und wasche den Rückstand mit Weingeist so lange aus, bis das Ablaufende nicht mehr eine so zu sagen ölartige Milchtrübung beim Zusatze von Wasser erzeugt, sondern nur eine etwas unklare Flüssigkeit, in welcher sich theilweise sehr kleine glänzende Theilchen wahrnehmen lassen. Man hat dann nämlich allen anhängenden indifferenten Aether fortgeschafft, und die weingeistige Flüssigkeit verräth nur schwache Spuren von aufgelöstem Mercaptid *).

Um hernach jede Spur von Weingeist zu entfernen, bringe ich die lufttrockene Masse wieder zum Schmelzen; ich habe dabei die Temperatur stets bis etwas über 100° gesteigert und diese eine Zeitlang unterhalten.

Die hierauf wiederum gestossene oder feingeriebene Masse wird nun mit grob gestossenem Quarz oder mit einer andern ähnlichen Substanz gemengt, lediglich in der Absicht, um das gleichsam fettartige, leicht zusammenbackende Pulver gehörig zu zertheilen.

Dieses Gemenge bringt man in eine ziemlich lange und weite Glasröhre, welche an dem einen Ende unter einem Winkel von ungefähr 20° gebogen ist. Diese Röhre bringt man hierauf in ein Gefäss (ein langes Blechfutteral z. B.), worin sie von warmem Wasser umgeben erhalten werden kann; verbindet nun das eine Ende mit einem Apparat, aus welchem man trockenes Schwefelwasserstoffgas zuleiten kann, und lässt das abwärts gehende Ende in einen Vorstoss, oder in eine weite, ausgeblasene rechtwinklich gebogene Glasröhre einmünden. Den absteigenden Schenkel dieser letztern lässt man in die Kugel eines langhalsigen Kolbens hinabgehen, welcher nahe an seiner Mündung mit einem angeschmolzenen Ableitungsrohre versehen ist, so dass die überschüssige Luft durch den Hals des Kolbens einen Ausweg finden kann. Den Kolben selbst

*) Die spirituösen Auswaschflüssigkeiten enthalten anfangs (so lange sie nämlich noch reich sind an indifferentem Aether) eine gerade nicht unbedeutende Menge von Mercaptid, welches durch Destillation auszuscheiden wohl der Mühe werth sein kann.

umgiebt man so weit als möglich mit einer Mischung von Eis und Kochsalz; ohne diese Vorsicht geht eine bedeutende Menge von Mercaptan verloren. Die Ableitungsröhre lässt man in Quecksilber ausgehen, welches mit Kalilauge übergossen worden. Den Apparat zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases richtete ich so ein, dass die Luft erst durch ein wenig Wasser streichen musste, bevor sie zum Chlorcalcium gelangte, um nämlich theils dieselbe zu waschen, theils den Gang ihrer Strömung beobachten zu können.

Wenn das Wasser, welches die Röhre umgiebt, beiläufig 50° C. erreicht hat, lasse ich die Luftentwickelung beginnen. Die Wärme wird dann noch etwas erhöht; aber man muss sich wohl vorsehen, dass sie nicht bis auf ungefähr 85° steigt, theils weil man natürlicherweise um so mehr dem Uebelstande sich aussetzt, dass die überschüssige Luft Mercaptan mit sich fortführt, je mehr dieselbe erwärmt wird, theils, und vornehmlich, weil das Quecksilber-Mercaptid bei dieser Temperatur zusammenschmilzt und sich theilweise der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs entzieht. Ich habe gewöhnlich erst gegen Ende die Temperatur bis auf ungefähr 62° steigen lassen. Leicht begreiflich ist, dass man sich, besonders gegen Ende der Operation vor allzu raschem Zuströmen des Gases zu hüten habe. — Um mit Sicherheit wahrnehmen zu können, wenn die Zersetzung vollendet ist, muss man die Vorlage ein paar Male wechseln.

Das in solcher Weise erhaltene Mercaptan wird vom Schwefelwasserstoff am besten durch Zusammenschütteln und Hinstellen mit feingeriebenem Quecksilber-Mercaptid gereinigt, welches man in verschiedenen Portionen so lange hinzusetzt, als noch in Berührung mit der Flüssigkeit seine Farbe sich ändert. Wenn es nun endlich überdiess auch bei obenbezeichneter Prüfung mit weingeistiger Bleizucker-Lösung vollkommen gereinigt erscheint, so schreitet man entweder geradezu zur Destillation, oder, wenn jede Spur von Wasser dabei in Betracht kommt, erst dann, nachdem man die Flüssigkeit überdiess noch zuvor mit Chlorcalcium hatte stehen lassen. — Mit Rücksicht auf das Ueberspritzen, welches möglicherweise hätte eintreten können, habe ich die klare Flüssigkeit gewöhnlich noch einmal für sich, ohne Kochen, überdestillirt.

§. 14.

Sowohl Geruch, als Geschmack des in dieser Weise erhaltenen *reinen* Mercaptans sind merklich stärker als bei dem gereinigten. Das Licht scheint davon nicht in sehr bedeutendem Grade gebrochen zu werden; mindestens zeigt es unter gewöhnlichen Umständen eine weit schwächere lichtzerstreuende Kraft, als der Schwefelkohlenstoff. Das specifische Gewicht fand ich = 0,842 bei + 15° C., also nicht eben bedeutend verschieden von dem, welches ich bei dem gereinigten gefunden. Es kann von bedeutender Entfernung aus entzündet werden, und die Flamme ist beinahe rein schwefelblau. Mit Wasser in einem Kolben von äusserst dünnem Glas erhitzt, kommt es bei einem Luftdrucke von 28″ ins Kochen, wenn das Wasser zwischen 62° und 63° C. anzeigt. Es erträgt mindestens — 22° C. ohne das geringste Zeichen von Erstarrung. Obwohl das Wasser vom Mercaptan so viel aufnimmt, dass es besonders einen starken Geruch und einen ziemlich starken Geschmack danach annimmt, und obschon diese Löslichkeit nicht ohne Bedeutung ist für die Bereitung dieses Stoffes, so ist dennoch eine grosse Menge von Wasser erforderlich, um reines Mercaptan geradezu durch bloses Zusammenschütteln damit zu lösen (so erforderten 7 Tropfen Mercaptan z. B. 25 Cub. Centim. Wasser bei + 17°). Aus einer weingeistigen Lösung wird das Mercaptan vom Wasser in bedeutender Menge ausgeschieden, wenn letzteres in bedeutender Menge hinzugefügt wird; ausserdem nur wenig, indem das Mercaptan selbst in schwachem Weingeiste sehr reichlich sich auflöst. Von starkem Spiritus, wie vom Aether, wird es in jedem Verhältniss aufgenommen. *Es verhält sich vollkommen indifferent gegen Probefarben, sowohl für sich, als im aufgelösten Zustande* *).

*) In einer vorläufigen Ankündigung von dieser Untersuchung in Schweigger-Seidel's N. Jahrb. 1833. Bd. VIII. S. 146 habe ich angeführt, dass die Flüssigkeit, welche ich durch Zersetzung des in Weingeist suspendirten Quecksilber-Mercaptids vermittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas erhielt, Lackmus schwach geröthet habe. Obschon diess für jenen einzelnen Fall ganz richtig ist, und obwohl ich späterhin den Versuch in dieser minder zweckmässigen Weise nicht wieder angestellt habe, so kann ich doch nunmehr nicht daran zweifeln, dass diese saure Reaction, die übrigens, wie ange-

Dessenungeachtet zersetzt das Mercaptan unter verschiedenen Umständen verschiedene Salze und Haloide. Bringt man z. B. Zwiefach-Chlorgold in festem Zustande damit zusammen, so verwandelt sich dieses unter heftiger Entwicklung von Salzsäuregas in einen weissen Körper; auf Zwiefach-Chlor-Quecksilber wirkt es in ähnlicher Weise, nur minder gewaltsam; und sowohl in wässriger als in weingeistiger Lösung giebt es reichliche weisse Niederschläge mit den entsprechenden Lösungen jener Chloride. Ebenso giebt eine weingeistige Lösung desselben einen reichlichen bleichgelben Niederschlag mit Zwiefach-Chlor-Platin, und eine wässrige Lösung reichliche schneeweisse Niederschläge mit salpetersaurem Silber und mit salpetersaurem Quecksilberoxyde und einen blassgelben, fast weissen, nicht blos mit essigsaurem, sondern auch mit schwefelsaurem Kupferoxyde. Diese Fällungen sind in einigen Fällen, bei Anwendung einer gehörigen Menge von Mercaptanlösung, zugleich so vollständig, dass beinahe keine Spur zurückgebliebenen Metalls in der Lösung sich entdecken lässt. Auf Quecksilberchlorür wirkt selbst das reine Mercaptan nur sehr langsam. Lässt man es damit stehen, so wird das Pulver indess, unter schwacher Entwicklung von Salzsäure, zuletzt beinahe schwarz; ebenso giebt salpetersaures Quecksilberoxydul einen schwarzen Niederschlag mit wässriger Mercaptanlösung. Auf Chlorsilber wirkt das Mercaptan ebenfalls nur schwach, mindestens bei gewöhnlicher Temperatur. Auch nicht im Geringsten (wie sich von selbst versteht) wirkt es hingegen auf Chlorcalcium; mehrere Monate lang kann man es mit geschmolzenem Chlorcalcium hinstellen, ohne dass die geringste Spur von Salzsäure oder irgend eine andere, auf Einwirkung hindeutende, Veränderung sich zeigt.

Hinsichtlich seines Verhaltens mit verschiedenen Metalloxyden, bei unmittelbarer Anwendung derselben, ist ebenfalls ein merklicher Unterschied wahrnehmbar. Auf Kalk scheint das Mercaptan nämlich ganz und gar nicht zu wirken; Bleioxyd schwillt damit nur langsam zu einem gelbgefärbten voluminösen Körper auf; auf Kupferoxyd wirkt es auch nur langsam ein;

führt, nur schwach war, von einem oder dem andern fremden Umstande hergerührt habe.

auf Goldoxyd hingegen mit noch grösserer Heftigkeit, als auf das rothe Quecksilberoxyd (selbst wenn man das Mercaptan in 4 bis 8 Theilen Alkohol auflöst, ist die Wirkung so heftig, dass sie bisweilen von Feuerentwicklung begleitet wird); aber das Oxyd wird dabei in einen fast schwarzen Körper, anstatt in einen weissen, verwandelt; mit Silberoxyd verhält es sich ungefähr eben so. Obwohl ein Stück Kalihydrat in einem Versuche, bei langem Hinstellen mit reinem Mercaptan, theilweis aufschwoll: so scheint doch nicht nur kein Kalium-Mercaptid mit Kali und Mercaptan gebildet werden zu können, sondern es scheinen diese beiden Körper überhaupt nicht einmal in eigentliche Wechselwirkung mit einander zu treten. Denn eine mehrere Tage lang hingestellte Mischung von Mercaptan mit einer sehr bedeutenden Menge starker weingeistiger Kalilösung setzte, bei Hinzufügung von Wasser, den ätherartigen Körper in grosser Menge ab; und obschon die milchige Flüssigkeit, auf der Stelle geprüft, mit salpetersaurem Bleioxyd etwas von dem gelben Niederschlage lieferte, so gab doch die geklärte Flüssigkeit, aus welcher das Mercaptan durch etwas Erwärmung fortgetrieben worden, nur einen weissen Niederschlag damit; auch das aufgeschwollene Stück Kalihydrat gab mit Wasser, gleichfalls unter Abscheidung von vielem Aether, eine Flüssigkeit, welche sich im Wesentlichen eben so verhielt. — Selbst sehr wenig weingeistige Kalilösung zu Mercaptan gefügt, giebt eine dauernd alkalisch reagirende Flüssigkeit.

Unter den Metallen habe ich nur beim Kalium und Natrium Wirkung wahrgenommen (§. 4 u. §. 11.). Auf Schwefel und Phosphor wirkt es nur langsam, aber binnen einigen Tagen löst es doch nicht unbedeutende Mengen davon. Jod wird in so grosser Menge aufgenommen, dass es eine dunkelbraune Flüssigkeit damit bildet. Diese giebt mit wenig Wasser zuerst zwar einen auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmenden, braunen, ölartigen Körper, aber beim Zusammenschütteln mit ein wenig mehr Wasser wird bald Alles vollkommen entfärbt, und der auf der Flüssigkeit schwimmende ätherartige Körper scheint bedeutend weniger zu betragen, als das angewandte Mercaptan.

Von den Verbindungen, welche ich in Uebereinstimmung mit den oben gemachten Bemerkungen Mercaptum-Verbindungen oder Mercaptide genannt habe, sind das Quecksilber- und

Gold-Mercaptid diejenigen, welche ich einer einigermassen ausführlichen Untersuchung unterworfen habe, und mit beiden habe ich versucht die Zusammensetzung des Mercaptans zu ermitteln. — Die Analysen finde ich passend hintennach zusammenzustellen, und werde daher zunächst jene Verbindungen blos in Hinsicht auf Eigenschaften und Darstellungsweise beschreiben.

(Fortsetzung folgt.)

II.

Ueber die düngende Kraft des Ziegelmehles,

vom

B. C. R. Prof. W. A. Lampadius.

Nachdem ich in Erdmann's *Journal für technische und ökonomische Chemie* Bd. 14. S. 296 die Fortsetzung meiner Versuche im Grossen über die *vortheilhafte Wirkung des Ziegelmehles*, welches aus Bruchziegeln auf der Halsbrückner Hütte verkäuflich bereitet wird, *auf den Kartoffelbau* mitgetheilt, und in eben diesem Journale, S. 446, durch Mittheilung vergleichender Untersuchungen nachgewiesen hatte, dass *die Bestandtheile der Kartoffeln*, sowohl die organischen als auch nichtorganischen, dieselben seien, man möge sie in animalischem Dünger oder in Ziegelmehl erbauet haben, schliesse ich S. 458 diese Abhandlungen mit der Bemerkung, dass, um theoretische Erörterungen über die Wirkung des Ziegelmehles so wie über die Wirkung des gebrannten Thons überhaupt anstellen zu können, eine genaue Prüfung des von mir und andern nun so oft als wirksam angewendeten Halsbrückner Ziegelmehles unerlässlich sei. Ich versprach eine solche, als völligen Abschluss der verschiedenen Mittheilungen, gelegentlich vorzunehmen. Ueberhäufte Geschäfte hielten mich aber von der Erfüllung dieses Versprechens ab. Ich ersuchte daher meinen Freund und ehemaligen Schüler, Hrn. *Oberhüttenamts-Assessor* Kersten,

welcher sich bereits durch mehrfache Arbeiten als geschickter Analytiker dem Publiko bekannt gemacht hat, sich dieser Prüfung zu unterziehen, und da derselbe gefälligst meiner Bitte mit grosser Sorgfalt nachkam, so bin ich nun in den Stand gesetzt, manche theoretische Betrachtungen, den in Rede stehenden Gegenstand betreffend, aus Hrn. A. Kersten's nachfolgender analytischen Arbeit sich ergebend, anstellen zu können.

Zuvor bemerke ich noch, dass der durch Hrn. A. Kersten untersuchte Lehm von Hilbersdorf, aus welchem die Ziegel auf der *Königlichen* Ziegelhütte Thurmhof gebrannt werden, sich gleich unter der Dammrede auf Gneisgebirge als ein gegen 3 Fuss mächtiges aufgeschwemmtes Lager findet. Wenn der gewonnene Lehm eine Zeitlang verwittert ist, so wird er ohne weitern Sandzusatz geformt, und mit Holzflammenfeuer gebrannt. Man hält denselben, da er auch etwas freien Quarzsand eingemengt enthält, für hinreichend mager und lässt daher einen anderweitigen Kieselzuschlag weg. Die Analyse bestätigt diese Annahme, indem sie nachweist, dass Kieselerde in hinreichender Menge zu der Bildung einer hohen Stufe des Thonsilicats, von welchem ein Theil zuerst durch das Brennen zusammentritt, in dem Hilbersdorfer Lehm vorhanden ist.

Merkwürdig ist es, dass auch Hr. A. Kersten die Bildung von *Ammoniak*, welchem auch Hr. Dr. Sprengel in mehreren seiner Schriften, (s. unter andern: Erdmann's *Journ.* Bd. 8. S. 213 u. f. f.) die Wirkung des gebrannten eisenhaltigen Thones auf die Vegetation zuschreibt, bei dem Durchglühen des Lehmes bemerkt hat.

So hätten wir dem die Vegetationskraft des gebrannten Thones, und namentlich des hier in Rede stehenden Halsbrückner Ziegelmehles in mehreren Ursachen zu suchen, und zwar:

1) in dem *Gehalte* des rohen und gebrannten Lehmes an solchen nicht organischen *Substanzen*, welche zur Ausbildung der Kartoffelpflanzen und ihrer Knollen erfordert werden. Diese sind, vermöge Dr. Sprengels Analyse, Kali, Natron, Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kieselerde, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Hydrochlorsäure (Chlor). Alle diese Bestandtheile, mit Ausnahme des Natrons und Kalis, welches Hr. A. Kersten trotz aller angewandten Mühe nicht finden konnte, finden sich — wenn auch

in geringer Menge — in dem Lehm und dem Ziegelmehl.

2) *Durch das gelinde Brennen werden diese Bestandtheile auf verschiedene Weise löslicher*, und dadurch geschickter, durch die Wurzelfasern aufgenommen zu werden. Der rohe Lehm gab nur 0,20; der gebrannte 0,30 lösliche Salze her. Das Thonsilicat und die übrigen unlöslichen Theile werden durch das Brennen geschickter, von der Humussäure aufgenommen und den Pflanzen zugeführt zu werden. Wenn nun 100 Pfd. Ziegelmehl 0,30 Pfd. löslicher Salze, etwas phosphorsaure Kalkerde und etwa 0,50 Pfd. Kalk- und Talkerde als Silicat enthalten, so scheint das auf den ersten Anblick wenig. Allein gering ist auch die Menge, welche die Kartoffelpflanzen von solchen Bestandtheilen bedürfen. 100 Gewichtstheile trocknes Kartoffelkraut geben 4,150; und 100 dergleichen Theile Knollen 2,655 einer Asche, welche nur geringe Antheile, z. B. 0,174 Schwefelsäure, 0,128 Phosphorsäure, 0,0,050 Hydrochlorsäure, u. s. w. enthält.

3) Da durch das Brennen des Lehms einige Procente *Sauerstoff* mehr in die erdige Masse, und namentlich zum Eisenoxydul treten, so kann hierin auch mit die das Pflanzenwachsthum befördernde Kraft des Ziegelmehles in Vergleichung mit dem rohen Lehm gesucht werden, welches um so wahrscheinlicher ist, als man schon mehrfach bemerkt hat, dass an Eisenoxyd reicher Boden, wie z. B. der bei Buchau zwischen Prag und Carlsbad in Böhmen, eine üppige Vegetation zeigt. Hr. Prof. Dr. Sprengel, welcher sich durch seine zahlreichen agronomisch-chemischen Versuche ein grosses Verdienst erworben hat, bemerkt ebenfalls in seinen *Abhandlungen von den Substanzen der Ackerkrume* (s. Erdm. *Journ.* Bd. 3. S. 53.), dass sich zum Theil der Nutzen des Thonbrennens durch die Verwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd erkläre.

4) Wegen der *Bildung des Ammoniaks* in dem im Boden liegenden Ziegelmehle, welche nun auch Hr. A. Kersten im mit Aetzlauge angefeuchteten und erwärmten Ziegelmehle wahrnahm, finde ich mehrfache Veranlassung, auch noch meine über diesen Gegenstand angestellten Versuche hier mitzutheilen. Ehe ich von den Erfahrungen des Hrn. Asses

ser Kersten Kunde erhielt, unternahm ich verschiedene Prüfungen des Hilbersdorfer Lehms und des Mehles der aus solchem gefertigten Ziegel, welche mich zu der in meinem Aufsatze: *Ueber die Wirkung durchglüheter erdiger Massen als Beförderungsmittel der Vegetation* u. s. w. (s. Erdm. *Journ.* f. t. u. ök. Ch. Bd. 18. S. 330.) mitgetheilten Bemerkung veranlassten, dass ich in dem Halsbrückner Ziegelmehle kein Ammoniak hätte wahrnehmen können. Dieses kam, wie ich sogleich nachweisen werde, daher, weil ich das Ziegelmehl *ohne Wasser* auf Ammoniak untersuchte. Nachdem ich Hrn. A. Kersten's Mittheilungen erhalten hatte, stellte ich einige Versuche im Grössern mit *Ziegelmehl und Wasser* in Verbindung an, und fand nun Hrn. Kersten's Beobachtung völlig bestätigt. Es folgen hier nun die eben genannten Versuche:

I. Versuche mit trocknem Lehm und Ziegelmehl.

Vers. 1. 50 Loth gröblich zerstossener ofentrockner Lehm wurden in einer irdenen hessischen Retorte, an deren Hals ein niederwärts gekrümmtes Rohr luftdicht angeschlossen war, dem Glühfeuer eines Windofens übergeben. Das Rohr mündete in eine doppelt tubulirte Vorlage, welche 1 Pfd. Wasser mit 120 Gran Hydrochlorsäure gemengt enthielt. In dem zweiten Tubus der Vorlage wurde ein Entbindungsrohr zum Auffangen des etwa sich entwickelnden Gases luftdicht befestigt, und zum Sperren destillirtes Wasser, mit welchem auch einige Kölbchen zum Auffangen des Gases gefüllt wurden, gebraucht. Schon als sich die Retorte dem Glühen näherte, zeigten sich durch das salzsaure Wasser aufsteigende, mit Nebel vermengte Gasbläschen. Die zuerst übergehenden Gasportionen verhielten sich wie ziemlich reines Atmosphärgas; auch zeigte sich das mit demselben geschüttelte Wasser frei von Kohlensäure; war mithin grösstentheils der Inhalt der Geräthschaft an atmosphärischer Luft. Als die Retorte zu glühen begann, kamen noch eine geraume Zeitlang neblichte Gasblasen zum Vorschein, welche mit dem Sperrwasser geschüttelt ebenfalls keine Kohlensäure verriethen. Als aber der Inhalt einiger Kölbchen auf Entzündlichkeit geprüft wurde, entzündete sich das Gas mit schwach röthlichblauer Flamme, kaum merklich explodirend und über dem Was-

ser des Kölbchens niederbrennend. Wurde nun das Kölbchen nach der Verbrennung des Gases gleich verschlossen und das rückständige Gas mit dem Inhalt des Kölbchens an Wasser geschüttelt, so fand sich in dem letztern durch Barytwasser Kohlensäure angezeigt. Genauere analytische Versuche konnten mit diesem Gase, Zeitmangels wegen, nicht angestellt werden. Es war indessen aus dessen angeführtem Verhalten zu schliessen, dass es Einfach-Kohlenwasserstoffgas enthalte, und da es ohne Zulassen von Atmosphärgas, obgleich schwach, verbrannte, musste noch die zum Verbrennen desselben nöthige Menge aus der Retorte und Vorlage mit ausgetrieben worden sein. Es konnte indessen auch Stickgas und Kohlenoxydgas enthalten. Es wurde übrigens das Glühen des Lehmes in der Retorte zwei volle Stunden unterhalten, wobei sich die Gasentbindung immer verminderte und in der letzten halben Stunde ganz aufhörte. Weil das entwickelte Gas fortdauernd geprüft wurde, konnte dasselbe nicht gemessen werden. Ich schätzte indessen die Quantität etwa auf 50 C. Zoll in Vergleichung mit der Vermehrung des Gasquantums, welches die Geräthschaft zurückbehielt. Der in der Retorte zurückgebliebene gebrannte Lehm war theils von ziegelrother, theils von schwärzlichgrauer Farbe. Als nun das noch säuerliche Sperrwasser behutsam eingedampft wurde, gab dasselbe 8,7 Gran sehr deutlich zu erkennenden Salmiak.

Vers. 2 u. 3. Zwei ganz ähnliche Versuche wurden mit frisch bereitetem Halsbrückner Ziegelmehl von 1833, und mit solchem, welches ich bereits seit 1832 in einer bedeckten Kiste aufbewahrt hatte, angestellt. Die Erscheinung der Gasentbindung war zum Theil ähnlich, zum Theil abweichend. Es entband sich weniger Gas und am wenigsten aus den frisch bereiteten Mehlen, welche ich beide zuvor ofentrocken gemacht hatte. Ich schätzte das Gas, aus dem frischen Ziegelmehl entwickelt, auf ohngefähr 30, und das aus dem ältern ausgetriebene auf ohngefähr 22 C. Z. Auch dieses Gas, nämlich das später folgende, war, obgleich sehr schwach, brennbar, und was mich besonders anfänglich befremdete, es rochen sowohl die letzten Portionen Gas als auch das säuerliche Sperrwasser deutlich nach *schwefligsaurem Gase.* Als das Sperrwasser der Vorlage abgedampft wurde, blieb *keine Spur von Ammoniak* zurück.

Vers. 4 u. 5. Ich rieb nun sowohl trocknen Lehm als Ziegelmehl beider Sorten in einer gläsernen Reibschaale auf, vermengte dieselben mit frisch gebranntem gepulverten Kalk, und untersuchte sowohl durch den Geruch als auch durch ein über das Gemenge gehaltenes, mit Essigsäure angefeuchtetes Stäbchen, ob sich eine Spur von Ammoniak wahrnehmen lasse? Ich konnte indessen keine Spur desselben entdecken.

Ich zog daher die Resultate aus vorgehenden Versuchen: *a)* dass frischer Lehm, vermöge seines, obgleich geringen Gehaltes an Humus oder anderer organischen Substanz, bei dem Glühen *Ammoniak bilde;* *b)* dass aber der gebrannte Lehm oder das Ziegelmehl *kein Ammoniak* enthalten; *c)* dass die Spuren von einem brennbaren Gase, welche doch auch die Ziegelmehle gaben, wohl ihren Ursprung den durch das Brennen in ihren Kernen zurückbleibenden kohligen Theilen verdankten, und dass *d)* die bemerkte Entbindung des schwefligsauren Gases von dem zufälligen Umstande abhängig sein könne, dass ein grosser Theil der Ziegel, welche auf der Halsbrücke zu Mehl verpocht werden, Jahre lang auf den Hüttendächern lagen, auf welchen sie täglich durch schwefligsaures Gas des Hüttenrauches und der Steinkohlendämpfe durchräuchert wurden.

II. *Versuche mit angefeuchtetem Lehm und Ziegelmehl.*

Vers. 6 u. 7. In zwei grosse Glasschaalen wurde in die erste ein Gemenge aus 1 Pfd. frischem Lehm und ½ Pfd. durch Löschen bereitetem Kalkmehl mit 24 Loth Wasser eingerührt. Die zweite Schaale erhielt ein gleiches Gemenge aus diesjährigem Ziegelmehl, Kalk und Wasser. Diese Schaalen wurden mit ihrem Inhalte, jede für sich, in eine flache, auf dem Boden mit destillirtem Wasser gefüllte Porzellainschaale gestellt und eine grosse Glasglocke, welche eine Vorrichtung, um ihr schwachen Luftwechsel zu verschaffen, erhielt, darüber gesetzt. Die Glocken wurden nämlich mit tubulirten Stöpseln versehen. Durch zwei Oeffnungen in den Stöpseln wurde ein niedergehendes enges Glasrohr und eins dergleichen senkrecht eingesteckt. An dem Stöpsel der Glocken befestigte ich inwendig eine seidne Schnur, an welcher ein handgrosses Stück durch schwache Salzsäure geröthetes Lakmuspapier befestigt und feucht

über dem Gemenge, ohne dasselbe im Geringsten zu berühren, aufgehängt wurde.

In der Glocke, welche das Ziegelmehl enthielt, fing schon nach 3 Stunden stellenweise eine Bläuung des Papieres an, und am andern Morgen fand ich dasselbe *durchaus gebläuet*, während das über dem rohen Lehme hängende Papier unverändert roth blieb.

Vers. 8. Ich stellte nun noch eine ähnliche Vorrichtung, nur mit dem Unterschiede, dass ich statt des Lakmuspapieres, einen gebleichten Schwamm mit ganz schwach hydrochlorsaurem Wasser mittelmässig angefeuchtet, über dem Gemenge aufhing, in meinem Wohnzimmer bei 13 — 15° R. + 0 Temperatur auf. Nachdem dieser Apparat vom 12ten bis zum 23sten Febr. d. J. gestanden hatte, drückte ich aus dem Schwamm ein Wasser aus, welches zwar noch säuerlich reagirte, indessen auf Kalkmehl gegossen sogleich einen *deutlichen Geruch nach Ammoniak* entwickelte, und ebenso zeigte ein über dem Gemenge mit Kalk gehaltenes, mit Essigsäure angefeuchtetes Stäbchen sogleich Nebel von *essigsaurem Ammoniak.*

Und so halte ich es denn für hinreichend erwiesen:

- a) *dass frischer Lehm, vermöge seines Gehaltes an organischem Stoff, Ammoniak entwickelt,* welches natürlich der Vegetation nicht zu Gute gehen kann;
- b) *dass frischer Lehm in Berührung mit Wasser und Luft bei niedrer Temperatur kein Ammoniak entwickelt* und dass auch *Aetzkali kein anderes Ammoniaksalz in ihm anzeigt;*
- c) *dass gebrannter Lehm in Verbindung mit Wasser und atmosphärischer Luft Ammoniak* bildet, aber kein dergleichen gebildet enthält, und endlich
- d) *dass dieses durch Liegen des Ziegelmehles in einer Ackererde sich allmählig fortbildende Ammoniak allerdings eine der Ursachen der Wirkung der durch das Ziegelmehl vermehrten Vegetation sein muss.*

Möge nun auch an andern Orten ausser der Umgegend von Freiberg immer mehr Gebrauch von dem Ziegelmehle als Düngungsmittel gemacht werden.

III.

Versuche, um die Ursache der verschiedenartigen Wirkung des rohen und gebrannten Thons in der Landwirthschaft zu ermitteln,

von

Carl Kersten.

Von England aus ist bekanntlich durch Beatson der gebrannte Thon als ein kräftiges Düngungsmittel, besonders auf nassem Thonboden, empfohlen worden, das selbst alle organischen Düngungsmittel ersetzen und entbehrlich machen soll. — Herr Bergcommissionsrath Lampadius hat diese Angaben durch mannichfache Versuche geprüft und zum Theil bestätigt gefunden. —

Wenn schon das sehr verschiedene Verhalten des rohen ungebrannten und des geglühten Thons in agronomischer Beziehung von der ganz verschiedenen Consistenz und dem ungleichen Aggregatzustande dieser Substanzen abgeleitet werden könnte, wäre es doch auch nicht ganz unwahrscheinlich, dass durch das Glühen des Thons sich in demselben Verbindungen erzeugten, welche in dem grünen ungebrannten Thon nicht präexistirten und von Einfluss auf die Vegetation wären.

Um nun hierüber Gewissheit zu erhalten, bin ich mit vielem Vergnügen dem Wunsche meines früheren verehrten Lehrers nachgekommen und habe einen gelegenen Lehm von den hilbersdorfer Fluren, wie derselbe zur Ziegelfabrication auf der Thurmhofer Ziegelhütte bei Freiberg gebraucht wird, und daraus gefertigte, schon gebrauchte, Ziegel einer ausführlichen chemischen Analyse unterworfen.

A. *Untersuchung des gelegenen Lehms von Hilbersdorf.*

Dieser Lehm hat eine gelblich graue Farbe, ist ziemlich fett und enthält fast gar keinen mechanisch eingemengten Sand. Nachdem derselbe mehrere Tage bei einer Temperatur von 40° R., bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand, getrocknet worden war, wurden folgende Versuche mit ihm angestellt.

In einer unten zugeschmolzenen Glasröhre geglüht, gab er eine höchst geringe Menge Wasser aus, welches alkalisch reagirte, aber kein Empyrevma zu enthalten schien. Eine Parthie Lehm wurde einige Tage mit destillirtem Wasser digerirt und das Wasser hierauf abfiltrirt. Dasselbe war ungefärbt, klar und wurde nun ziemlich bis zur Trockniss verraucht. Hierbei schied sich nichts ab, und die Flüssigkeit nahm nun eine lichte Weinfarbe an, woraus sich die Gegenwart von Spuren organischer Substanzen oder Humussäure ergab. Sie wurde nun bis zur Trockniss abgedampft und lieferte eine sehr unbedeutende Menge eines gelblichen salzigen Rückstandes, welcher sich leicht und vollständig in Wasser auflöste.

Diese Auflösung gab mit Chlorbaryum eine Trübung, die auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure nicht wieder verschwand; eben so wurde sie durch salpetersaures Silber weiss gefällt. Der geringe Niederschlag war unauflöslich in Säuren und nahm am Lichte eine violette Farbe an. Ein wenig des Salzrückstandes wurde mit Schwefelsäure benetzt und vor dem Löthrohre in der äusseren Flamme erhitzt. Hierbei erlitt diese keine Färbung, desgleichen als die Substanz für sich allein vor dem Löthrohre am Platindrathe erhitzt wurde. Platinchlorid bewirkte in der Auflösung des Salzrückstandes auch nach dem Concentriren derselben keine Fällung. — Aus diesen Versuchen ergiebt sich die Abwesenheit der Phosphorsäure, des Kali und Natrons in dem Wasser, womit der Lehm digerirt worden war, dagegen enthielt diess Spuren von Schwefelsäure, Salzsäure, Kalk und Talkerde. — Ein Theil des mit Wasser digerirten Lehms wurde mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, wobei keine Entwicklung von Kohlensäure stattfand. In der Auflösung wurden Eisenoxydul, Eisenoxyd und Thonerde, welche mit der Kieselerde nicht chemisch verbunden war, aufgefunden. — Ein anderer Theil des mit Wasser digerirten Lehms wurde, um zu erfahren, ob er vielleicht in Wasser und Säuren unauflösliche phosphorsaure Salze enthalte, mit der dreifachen Menge kohlensauren Natrons eine Stunde in einem Platintiegel geglüht. Die Masse erschien hierauf zusammengesintert und grünlichbraun. Sie wurde mit Wasser ausgelaugt und dieses sodann mit Salpetersäure in der Wärme neutralisirt. In dieser Flüssigkeit bildete salpetersaures Silber d

en weissen, in Salpetersäure und Aetzammoniak leicht auflös-
lichen Niederschlag; desgleichen essigsaures Blei; Chlorbaryum
war ohne Reaction. Hieraus ergiebt es sich, dass der Lehm
kleine Mengen Phosphorsäure, wahrscheinlich mit Thonerde ver-
bunden, enthält. Um den Lehm auf einen Gehalt an fixen
Alkalien zu prüfen, wurden 5 Grm. desselben mit 25 Grm.
salpetersauren Baryts gemengt, und das Gemenge in einem
Platintiegel $1\frac{1}{2}$ Stunde heftig geglüht. Nach dem Erkalten des
Tiegels wurde die zusammengesinterte Masse mit etwas ver-
dünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt; hierin löste sie sich bis
auf einige Quarzkörner völlig auf. Nachdem die Kieselerde
auf die gewöhnliche Weise und der Baryt durch Schwefel-
säure abgeschieden worden war, wurde die Flüssigkeit zur
Trockniss verdampft und die erhaltene Salzmasse in einem Pla-
tintiegel unter den bekannten Vorsichtsmaasregeln geglüht. Hier-
bei blieb ein höchst geringer Rückstand. Ein geringer Theil
desselben wurde am Platindrath vor dem Löthrohre erhitzt,
wodurch jedoch die Flamme weder violett, noch gelb gefärbt
wurde. Den andern Theil nahm ich in einigen Tropfen Wasser auf
und versetzte die Auflösung mit Platinchlorid; auch hierdurch
entstand keine Trübung, dagegen sehr bald ein weisser krys-
tallinischer Niederschlag, als ich derselben einige Tropfen phos-
phorsauren Natrons und kohlensauren Ammoniaks zufügte.
Der Lehm enthält daher keine Spur von Kali und Natron.
Aus diesen Präliminarversuchen ergiebt sich also, dass aus dem
untersuchten Lehm durch Wasser ausgezogen werden: Schwe-
felsäure, Salzsäure, Kalk und Talkerde, Spuren organischer Sub-
stanz (Humussäure); durch Säuren, Eisenoxydul, Eisenoxyd und
Thonerde. Der in Wasser und Säuren unauflösliche Rückstand
besteht aus Kieselerde, Thonerde, Eisenoxydul und Oxyd, Spu-
ren von Phosphorsäure, Kalk, Talkerde und Manganoxyd.

Bei der quantitativen Bestimmung der einzelnen Bestand-
theile des Lehms wurde wie bei der qualitativen Analyse ver-
fahren, der Lehm zuerst mit Wasser, dann mit Säuren behan-
delt und der Rückstand nun mittelst Aetzkalis aufgeschlossen. —
Zuvor wurde die Menge des dem Lehm mechanisch beigemeng-
ten Quarzsandes aus einer besonderen Parthie dadurch bestimmt,
dass man diese mit Wasser aufrieb und so lange schlämmte,
bis das letzte Wasser ungetrübt erschien.

100 Theile des Lehms enthielten 11 p.C. eingemengten Quarzsand.

100 Theile des hilbersdorfer Lehms wurden auf diese Weise zerlegt in:

78,40 Kieselerde, inclus. 11 p. C. eingemengten Quarzsandes,
3,40 Thonerde (als Hydrat in dem Lehm enthalten),
9,20 Thonerde,
7,99 Eisenoxyd und Eisenoxydul,
0,30 Kalkerde,
0,42 Talkerde,
0,70 Manganoxyd,
} mit Kieselerde chemisch verbunden,
0,22 in Wasser auflösliche Substanzen als Schwefelsäure, Salzsäure, Kalkerde und Talkerde,
Spur Phosphorsäure und organische Substanz (Humussäure),
1,50 Wasser.

100,63 S.

B. Untersuchung schon gebrauchter Ziegel, welche aus dem beschriebenen Lehm gefertigt waren.

Die fein zerriebenen Ziegel bildeten ein lebhaft rothes Pulver, welches völlig trocken war und an der Luft keine Feuchtigkeit anzog.

Durch mehrtägige Digestion mit Wasser wurde aus demselben Schwefelsäure, Salzsäure, Kalkerde und Talkerde ausgezogen. Chlorwasserstoffsäure zog aus diesem Pulver nur Eisenoxyd, dagegen keine Thonerde aus, woraus hervorgeht, daß die freie Thonerde, welche der ungebrannte Lehm enthielt, während des Brennens mit der Kieselerde zusammenschmilzt. Durch Schmelzen des Ziegelmehls mit kohlensaurem Natron, Aufweichen der geschmolzenen Masse etc. wurden auch in demselben Phosphorsäure, wenn schon nur spurweise, doch mit Bestimmtheit nachgewiesen; Kali und Natron konnten jedoch durch das oben mitgetheilte Verfahren nicht aufgefunden werden.

100 Theile Ziegelmehl aus gebrauchten Ziegeln von der Thurmhofer Ziegelhütte bei Freiberg wurden zerlegt in

78,00 Kieselerde,
10,80 Thonerde
9,40 Eisenoxyd,
0,30 Manganoxyd,
0,20 Kalkerde,
} mit Kieselerde chemisch verbunden,
0,30 in Wasser auflösliche Substanzen, als Schwefelsäure, Salzsäure, Kalkerde und Talkerde,
Spur Phosphorsäure.

99,00 S.

Vergleicht man die Resultate der Analysen des Lehms und der daraus gefertigten Ziegel, so zeigen sie sich nur wenig von einander verschieden und der Haupt-Unterschied beider scheint nur darin zu liegen, dass der gebrannte Lehm keine hydratische Thonerde enthält, hingegen eine grössere Menge in Wasser auflöslicher Salze, als jener, welche sowohl durch das Glühen, als die darauf folgende gleichzeitige Einwirkung der Luft und des Wassers auf die Ziegel gebildet worden sind.

Hierin kann wohl nun die auffallend düngende Wirkung es gebrannten Lehms nicht gänzlich begründet sein. Indem ch daher über die Substanzen nachdachte, welche dem gerannten Lehm jene Eigenschaft ertheilen könnten, fiel mir ein, b der gebrannte Thon nicht vielleicht Ammoniak enthalte, da erselbe eine nicht unbeträchtliche Menge Eisenoxyd in seiner ischung führt und bekanntlich Chevallier und Boussinault in verschiedenen natürlichen Eisenoxyden und Eisensteien Ammoniak aufgefunden haben.

Um hierüber Gewissheit zu erhalten, wurden kleine Menn des untersuchten Ziegelmehls in, an einer Seite zugeschmolne, Glasröhren gebracht, und in das offene Ende Streifen anfeuchteten gerötheten Lakmuspapiers gehalten und sodann erzt. Bei einigen Versuchen verlor die rothe Farbe des actionspapiers an Intensität und verwandelte sich in Blau.

Diess deutete nun zwar auf die Gegenwart von Ammoniak, ein dieses konnte auch das Product der Zerlegung der in n gebrannten Thon enthaltenen geringen Mengen organischer bstanz sein. Deshalb wurden mehrere Grammen der gehten Substanz in kleinen Kolben mit schwacher Aetzlauge ergossen und letztere sogleich durch Stöpsel, durch welche tindräthe gingen, an denen Streifen angefeuchteten gerötheLakmuspapiers angebracht waren, verschlossen. Nach Verf mehrerer Stunden waren die Papiere in 3 Flaschen von 5 ersuchen deutlich gebläut. Diese Versuche wurden auch mit hreren Sorten ungebranntem Lehm angestellt, allein ohne folg.

Da bei den besprochenen Versuchen möglichste Vorsicht gewendet worden war, dass die Aetzlauge nicht etwa in erührung mit den Reactionspapieren komme, so lässt sich wohl nehmen, dass manche gebrannte Thone oder Ziegel wirk-

lich Ammoniak enthalten. Ob dieses jedoch bei der höhere Oxydation des Eisens beim Brennen der Ziegel durch Wasser zerlegung gebildet wird, oder ob es vielleicht von organische Substanzen herrührt, welche in den Thonarten enthalten sii und sich während des Brennens zersetzen, wobei vielleicht koh lensaures und salzsaures Ammoniak gebildet wird, welches i die feinen Poren der Ziegel dringt, — darüber müssen weite Versuche entscheiden.

Jedenfalls möchte die Auffindung von Ammoniak in ma chen gebrannten Ziegeln nicht ganz ohne Interesse für d Agronomen sein, indem sich dadurch die vortheilhafte Wi kung, welche gebrannter Thon in der Feldwirthschaft äusse erklären dürfte, da das Ammoniak, namentlich das kohlensau nach Davy äusserst kräftig die Vegetation unterstützt und al gemein die wohlthätigen Wirkungen ammoniakhaltiger Substa zen z. B. des Russes, des Lehms vom Ausräumen der Stube öfen, auf das Pflanzenleben bekannt sind. Ob überhaupt a gebrannte eisenoxydhaltige Thonarten Ammoniak enthalten, oder dies nur zuweilen der Fall ist, bleibt noch zu untersuchen. Nac dem Obiges niedergeschrieben und von mir bereits Herrn B. C. Lampadius übergeben worden war, theilte mir derselbe m dass bereits Herr Professor Dr. Sprengel eine Ackererde unt sucht habe, auf welcher mehrere Versuche mit gebranntem T angestellt worden wären und derselbe ebenfalls Ammoniak in g brannten Thonarten gefunden habe! — Hiervon habe ich m auch durch das 2te Heft des 8ten Bandes von Erdm. Jo nal überzeugt. Da ich nun ganz ähnliche Resultate als H Prof. Dr. Sprengel erhalten habe, so können vorsteh Untersuchungen als Bestätigungen der Beobachtungen des He Dr. Sprengel angesehen werden, und es möchte daher m vieler Wahrscheinlichkeit angenommen werden können, d die gebrannten Thonarten im Allgemeinen Ammoniak enthal

---

Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

1) *Fortgesetzte Bemerkungen über Platinmohr (Platin-Oxyrrhophon),*

von

J. W. Doebereiner.

(d. d. Jena d. 21. März 1834.)

Da der Platinmohr jetzt zur Erzeugung der Essigsäure aus Alkohol im Grossen angewendet wird, so ist es für die Fabrikanten dieser Säure von Wichtigkeit, dass sie mit allen Eigenschaften jenes merkwürdigen Präparats bekannt werden und man wird mich daher entschuldigen, wenn ich von Zeit zu Zeit jede kleine neue Erfahrung, die sich hierauf bezieht, zur öffentlichen Kunde bringe.

Zuvörderst wiederhole ich die früher gemachte Beobachtung, dass der durch Behandlung des natronhaltigen Platinoxyds mit Ameisensäure gewonnene Platinmohr auf den Dampf des, selbst sehr wässerigen, Alkohols mit solcher Energie wirkt, dass fast die kleinsten Staubtheilchen desselben augenblicklich entglühen, wenn sie mit diesem Dampfe in Berührung kommen, und dass man daher nicht wagen darf, solchen Platinmohr zur Essigsäurebildung anzuwenden. Selbst im feuchten Zustande wirkt er zu energisch, denn er säuert den Alkohol rasch und beladet sich dabei wieder so schnell mit Sauerstoff aus der Luft, dass die Wärme, welche dadurch entwickelt wird, in kurzer Zeit alle ad- und inhärirende Feuchtigkeit in Dampf verwandelt, worauf das trockene Präparat glühend wird.

Der nach meiner in Liebig's Annalen beschriebenen Methode (durch Behandlung des Platinchlorids mit einer Auflösung von kohlensäuerlichem Natron und Zucker in der Wärme) gewonnene Platinmohr ist minder zündend und eignet sich, nach mehreren sehr im Grossen gemachten Erfahrungen, am besten zur Essigsäure-Erzeugung.

Eine andere Beobachtung, die ich erst vor Kurzem zu machen Gelegenheit hatte, ist, dass der Platinmohr, er sei nach Davy's, Liebig's, Zeise's oder einer meiner Methoden dargestellt, durch Befeuchten mit Salzsäure so verändert wird, dass er fast aufhört, ein Oxyrrhophon zu sein und den Alkohol zu oxydiren; dass er aber sein Vermögen, Sauerstoffgas zu absorbiren und den Alkohol in Essigsäure zu verwandeln, wieder erhält, wenn er mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron befeuchtet und hierauf getrocknet wird. Diess ist ein sehr sonderbares Phänomenon und um so auffallender, da weder Essigsäure, noch verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure eine solche nachtheilige Wirkung hervorbringen. Ich habe nach der Ursache dieser Erscheinung geforscht und glaube sie in dem Umstande gefunden zu haben, dass der Platinmohr die Eigenschaft hat, die Salzsäure zu zersetzen, d. h. seinen Sauerstoff, den er mechanisch verdichtet enthält, an den Wasserstoff dieser Säure zu entlassen, wodurch Chlor ausgeschieden und in demselben Momente Platinchlorid gebildet wird, welches dann die Poren der Platintheilchen so stark occupirt, dass ein Eindringen von Sauerstoffgas nicht wohl möglich ist. Von dieser Wirkung des Platinchlorids auf den Platinmohr kann man sich überzeugen, wenn man letztern mit einer Auflösung des erstern und, damit der in den Poren verdichtet enthaltene Sauerstoff entfernt werde, gleichzeitig mit Alkohol befeuchtet und dann die Masse trocknet. Man hat jetzt ein Präparat, welches auf den Alkohol nicht eher wieder oxydirend wirkt, als bis es durch anhaltende Behandlung mit Wasser oder durch Befeuchten mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron von dem Occupationschlorid befreit ist.

Eben so nachtheilig wie die Salzsäure wirkt das Ammoniak auf den Platinmohr *) und es scheint mir, dass hier dieselbe mechanische Ursache, welche dort stattfindet, nämlich eine Occupation der Poren der Platintheilchen durch Ammoniak, obwalte, denn wenn solcher mit Ammoniak behandelter Platinmohr

*) Dieser Beobachtung entsprechend fand bekanntlich auch Böttger, dass Ammoniak auf die Zündkraft des Platinschwammes sehr nachtheilig einwirkt.

D. Red.

mit aufgelöstem Kali, oder Natroncarbonat erhitzt wird, so entwickelt sich Ammoniak und das rückständige Platinpulver besitzt wieder die Eigenschaft, Sauerstoffgas einzuschlürfen u. s. w.

---

2) *Noch ein Mittel zur Scheidung des Eisenoxyds von dem Eisenoxydul und andern Basen,*

vorgeschlagen

von

J. W. Doebereiner.

Wenn man Eisenchlorid oder ein Eisenoxydsalz mit einer Auflösung von ameisensaurem Natron vermischt und die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, so entsteht ein ochergelber Niederschlag von basischem ameisensauren Eisenoxyd und die überstehende Flüssigkeit enthält viel freie Ameisensäure, worin sich nur noch sehr wenig Eisenoxyd aufgelöst befindet und welches sich vollends als basisches Salz ausscheidet, wenn man ein wenig Ammoniak zusetzt, d. h. so viel, dass die freie Säure nicht ganz gesättigt wird, dann mit Wasser verdünnt und nochmals bis zum Sieden erhitzt.

8 Gewichtstheile jenes bei + 100° Cels. getrockneten Niederschlags verlieren beim Glühen in einer offenen Platinschale 1,91 Gew. Th. und hinterlassen 6,09 Gew. Th. Eisenoxyd. Wenn der Glühverlust blos in Ameisensäure besteht, so ist der Niederschlag eine Verbindung von $3\,\ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$ und $2\,\bar{\mathrm{F}}$ und der Sauerstoff der Säure verhält sich darin zum Sauerstoffe der Base wie 6 : 9.

Erhitzt man das genannte basische Salz in einer Retorte, so wird ein wenig Kohlensäure gebildet und Ameisensäure von höchster Concentration und von einem dem Chlor ähnlichen stechenden Geruche entwickelt.

Eisenchlorür und Eisenoxydulsalze geben mit einer Auflösung von ameisensaurem Natron vermischt beim Erhitzen keinen Niederschlag; alles Eisen bleibt als Oxydulformicat aufgelöst. Dieses verschiedene Verhalten zeigt an, dass man sich des ameisensauren Natrons bedienen könne, um Eisenoxyd von

Eisenoxydul und allen andern basischen Oxyden, welche mit der Ameisensäure neutrale und leicht auflösliche Salze bilden, zu scheiden. Möge es einem Meister der analytischen Chemie gefällig sein, den Gegenstand vergleichend mit den andern Scheidungsmethoden näher zu prüfen und dabei zu berücksichtigen, dass die Säure des von mir angewendeten Ameisensalzes aus Zucker (durch Behandlung derselben mit Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure) dargestellt ist.

Jena, den 22. März 1834.

---

3) *Chemische Analyse zweier Sorten von Rosettenkupfer,*

von

Prof. Dr. Fr. von Kobell.

a) *Mansfeldisches Rosettenkupfer.*

100 Gran wurden in Salpetersäure aufgelöst, Die Auflösung geschah vollkommen. Die Flüssigkeit wurde mit Wasser gehörig verdünnt und so lange ein Strom von Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet, als noch ein Präcipitat entstand.

Dieser Präcipitat a) wurde mit reiner Kalilauge gekocht, filtrirt und die Lauge mit Salzsäure gesättigt. Es fiel Schwefel nieder, welcher fast rein gelb war. Er wurde mit Salpetersalzsäure vollkommen oxydirt, die Auflösung mit Ammoniak neutralisirt und Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Es zeigte sich ein äusserst geringer Präcipitat von röthlichbrauner Farbe, welcher in Schwefelkupfer ohne Schwefelantimon oder Arsenik bestand.

Das Schwefelkupfer a) enthielt Schwefelsilber und Schwefelblei, die davon abfiltrite Flüssigkeit verräth einen Gehalt an Eisenoxyd, Nickeloxyd, Thonerde, Kalk- und Talkerde. Ein besonderer Versuch zeigte die Abwesenheit von Schwefel.

Der Gang der quantitativen Analyse war folgender:

100 Gran wurden in Salpetersäure, welcher etwas Salzsäure zugesetzt wurde, aufgelöst und die Auflösung bis fast zur Trockne abgedampft. Beim Wiederauflösen blieb Chlorsilber zurück, welches 0,18 Gr. wog und sich vor dem Löthrohre vollkommen zu Silber reducirte. Diese 0,18 Chlorsilber entsprechen 0,135 Silber.

Die Kupferauflösung wurde nun mit Schwefelsäure versetzt und abgedampft. Es schied sich ein weisser Präcipitat aus, welcher 1,86 Gr. wog und in schwefelsaurem Bleioxyd a) bestand.

Die Auflösung wurde gehörig verdünnt, mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und das gefällte Schwefelkupfer aufs Filtrum gebracht. Die durchgelaufene Flüssigkeit wurde zu einem schicklichen Volumen abgedampft und dann mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt. Es entstand ein Präcipitat b), die Flüssigkeit nahm eine sapphirblaue Farbe an.

Das Schwefelkupfer wurde mit Salpetersalzsäure oxydirt, die Auflösung von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, durch Abdampfen die überschüssige Säure verjagt, die Masse wieder aufgelöst und nun kohlensaures Ammoniak in Ueberschuss zugesetzt, so dass der Präcipitat des Kupferoxydes wieder aufgelöst wurde. Bei dieser Operation hatte sich ein weisses Pulver von 0,24 Gr. ausgeschieden, welches nach der Untersuchung vor dem Löthrohre in schwefelsaurem Bleioxyd bestand. Mit dem in a) erhaltenen beträgt dieses also 1,6 Gr., welche einem Gehalt von 1,097 Blei entsprechen.

Der Präcipitat b) wurde in Salzsäure aufgelöst, und die Lösung mit Kalilauge in Ueberschuss versetzt. Der entstandene Präcipitat wurde wieder in Salzsäure aufgelöst und mit Aetzammoniak gefällt. Das so erhaltene Eisenoxyd wog 0,19 = 0,131 Eisen. In der durchgelaufenen Flüssigkeit gaben kleesaures Ammoniak und phosphorsaures Natron keine Trübung. Die kalinische Lösung wurde mit Salpetersäure gesättigt und dann mit kohlensaurem Ammoniak die Thonerde gefällt. Sie wog 0,09 = 0,0479 Aluminium.

Die ammoniakalische Flüssigkeit von b) wurde mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, der Präcipitat c) aufs Filtrum gebracht, die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft und die Salzmasse ausgeglüht. Der bleibende Rückstand löste sich bis auf wenige Flocken in Wasser auf. Die Auflösung wurde langsam zur Krystallisation abgedampft. Es bildeten sich kleine Aggregate nadelförmiger Krystalle. Diese wogen scharf getrocknet 0,45 Gr. In Wasser lösten sie sich wieder vollkommen, doch langsam auf. Die Auflösung wurde in zwei gleiche Theile getheilt und die eine Portion mit Platinauflösung versetzt. Es entstand

kein Präcipitat und erst nach längerer Zeit zeigte sich eine Spur davon. Die andere Portion wurde mit kleesaurem Ammoniak versetzt, wodurch ein Präcipitat entstand; hierauf gab noch phosphorsaures Natron einen geringen Gehalt von Bittererde an. Dafür wurden 0,1069 Calcium mit Magnesium in Rechnung gebracht. Der Präcipitat c) wurde in Salpetersalzsäure aufgelöst, durch Abrauchen ein Theil der überschüssigen Säure verjagt und dann Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet. Dadurch wurde etwas Schwefelkupfer gefällt, welches sich beim Filtriren von a) oxydirt hatte und so wieder in die Auflösung gekommen war. Die durchgelaufene Flüssigkeit wurde eine Zeit gekocht und eingedampft und dann kaustisches Kali im Ueberschuss zugesetzt. Es entstand ein apfelgrüner Präcipitat, welcher aufs Filtrum gebracht, gut ausgewaschen und geglüht wurde. Er nahm dabei eine schwarze Farbe an und wog 0,3 Gr. Die kalinische Flüssigkeit wurde abermals mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Es entsand aber kein Präcipitat mehr.

Der Präcipitat d) wurde vor dem Löthrohre mit Soda reducirt und gab beim Schlemmen der Kohle silberweisse, stark magnetische Blättchen von Nickel. Es kommen daher für das Oxyds 0,236 metallisches Nickel in Rechnung.

Das Resultat der Analyse ist demnach:

Kupfer	98,251
Blei	1,092
Nickel	0,236
Silber	0,135
Eisen	0,131
Aluminium	0,048
Calcium und Magnesium	0,107
	100,000

b) Schwedisches Rosettenkupfer.

Auf ähnliche Weise, wie das vorige, zerlegt gaben 100 Theile

Kupfer	98,655	
Blei	0,751	
Silber	0,226	
Eisen	0,055	
Silicium	0,048	
Aluminium	0,021	
Calcium	0,095	annähernd
Kalium	0,116	annähernd
Magnesium	0,033	annähernd
	100,000	

Wenn blanke Streifen dieser Kupfersorten in luftdicht verschlossenen Gefässen einige Tage mit kaustischem Ammoniak in Berührung bleiben, so nimmt das abgegossene Ammoniak an der Luft nur eine sehr geringe blaue Färbung an, daher der Gehalt an Kupferoxydul wohl unbedeutend sein dürfte.

---

4) *Bewährte Heilkraft des Kreosots.*

In der Sitzung der Pariser Akademie am 24. Februar d. meldete Herr Colombat aus Isère, dass er so eben das *Kreosot* mit Erfolg in einem Fall veralteter Geschwüre am Gebärmutterhals angewandt habe. „Im Zustande der Auflösung 1 Th. Kreosot auf 80 Th. destillirten Wassers habe ich die neue Substanz angewandt,“ schreibt Herr Colombat; hiermit habe ich Bourdonnets von feiner Charpie getränkt und sie mit Hülfe des *speculum uteri*, auf die Verschwärungen aufgelgt. Die ersten Verbände bewirkten eine lebhafte, einige Minuten anhaltende Wärme; ich begnügte mich damit, täglich eine kleine Einspritzung zu verordnen. Nach dreiwöchentlicher Behandlung befindet sich die Verschwärung, welche mehrern Cauterisationen und allen übrigen Mitteln widerstanden hatte, jetzt in einem Zustande, welcher binnen Kurzem vollständige Vernarbung hoffen lässt.“ (L'Institut No. 42. S. 69.) Andere Nachweisungen glücklicher Heilungen mit dem Kreosot werden wir bei einer andern Gelegenheit geben. Indess wird das Zeugniss des Auslandes wohl nicht zu entbehren sein, um dem Kreosot Eingang in den Heilschatz zu sichern und allgemeinere Anwendung zu verschaffen.

---

5) *Verhalten des Platinchlorids zu einigen weinsauren Salzen.*

Beim Erhitzen einer Lösung von Platinchlorid mit weinsaurem Natron entsteht bekanntlich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Platin. Denselben Niederschlag erhält Phillips mit weinsaurem Kalk, Kali oder Ammoniak, wenn die Lösungen beider zusammen erhitzt werden, während

säure oder saures weinsaures Kali selbst in der Hitze kein Niederschlag geben. Zum Goldchlorid verhält sich das wei saure Natron eben so wie zum Platinchlorid. Phil. Mag 3. Liv. Vol. II. 94.

---

6) *Alkalische Reaction des Glases.*

Die bekannte alkalische Reaction des feinzertheilten Glas wenn dasselbe mit Wasser behandelt wird, zeigte sich re entschieden in einem von Kastner angestellten Versuche. De selbe wollte Stickstoffoxydul aus einem Gemenge von Qua pulver und krystallisirtem salpetersauren Ammoniak ent nahm aber, da ihm das Quarzpulver ausgegangen war, ve suchsweise gepulvertes Glas. Kaum war die Probe erhitzt w den, als sie statt des Stickstoffoxyduls viel Ammoniak entwi kelte. Als hierauf etwas von demselben Glaspulver mit Sal zusammengerieben wurde, entband sich ebenfalls Ammoniak reichlicher Menge. (Kastn. *Archiv Bd. VII.* 2 u. 3.)

Von dem

Annalen der Physik und Chemie

herausgegeben von

J. C. Poggendorff.

gr. 8. mit Kupfern,

die seit Beginn dieses Jahres, um die Verbreitung der wissenschaftlichen Nachrichten zu beschleunigen, in wöchentlichen Lieferungen von 2 bis 3 Bogen (oder Nummern) ausgegeben werden, sind bis jetzt No. 1 — 23 versandt und enthalten dieselben: *1) Brunner*, fortgesetzte Versuche über Eudiometrie. 2) Platin in Frankreich. 3) Ueber die Anwendung des Iridiums zu Porzellanfarben. *4) Brunner*, über die Darstellung des Selens. *5) Peligot*, über die Wirkung des Stickstoffoxydgases auf Eisenoxydulsalze. *6) Wittstock*, über eine Erscheinung bei der Destillation von Salpetersäure und von Chlorwasserstoffsäure. 7) Ueber die Bildung der Essigsäure auf unorganischem Wege. *8) Osann*, über das Dickflüssigwerden des geschmolzenen Schwefels. *9) Thayer*, über einige Erscheinungen bei der Bewegung von Flüssigkeiten. *10) Biot*, über den analytischen Ausdruck für die Spannkraft des Wasserdampfs. *11) Becquerel*, künstlich krystallisirtes Schwefelblei. *12) Hess*, der Hydroboracit, eine neue Mineralspecies. *13) Bunsen*, über ein neues Vorkommen des Allophans in der Formation des plastischen Thons. *14) Nordenskjöld*, Beschreibung des Phenakits, eines neuen Minerals. *15) Fournet*, über den Voltzit. 16) Glasiger Feldspath vom Mont-d' Or und vom Drachenfels. *17) Runge*, über einige Producte der Steinkohlendestillation. 18) Pittakall. 19) Ueber das Steinkohlenöl. *20) Bonsdorff*, Bemerkungen über schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenchlorür, besonders in Beziehung auf die Bereitung dieser Verbindungen. *21) Krause*, über die gekrümmten Flächen der durchsichtigen Theile des Auges. 22) Abdampfungen durch heisse Luft. 23) Dichtigkeitsmaximum bei Salzlösungen. *24) Dove*, über die täglichen Veränderungen der magnetischen Abweichung in Freiberg. *25) Vicat*, über die fortschreitende Verlängerung eines Metalldraths unter der Wirkung von Zugkräften. 26) Elektromagnetismus der Erzgänge. *27-28) Krause*, einige Bemerkungen über die feinsten Nervenfasern. 29) Oscillirender Flüssigkeitsstrahl. 30) Arsenik- und Antimongehalt des käuflichen Phosphors. *31) Rose*, über die Trennung der feuerbeständigen Alkalien von der Talkerde. 32) Zerlegung des Antimonnickels, eines neuen Minerals. 33) Zerlegung einer neuen Alaunart und eines Bittersalzes aus Südafrika. *34) Boussingault*, Analyse einer schwefelsauren Thonerde von Pasto. *35) Boussingault*, chemische Untersuchung über die Natur der aus den Vulcanen der Aequatorial-Zone Amerikas aufsteigenden Gase. 36) Ungewöhnliche Sternschnuppen-Erscheinung. *37) Wöhler*, über die Gewinnung von Iridium und Osmium aus dem Platinrückstand. *38) Liebig*, über die Zusammensetzung der Mekon- und Metamekonsäure.

39) Connell, über die Wirkung des Kalis auf den Alkohol. *40) Neumann*, über das Elektricitätsmaass krystallinischer Substanzen der homoëdrischen Abtheilung. *41) Wrangels* Beobachtungen der stündlichen Variationen der Abweichung zu Sitka, auf der Nordwestküste Amerikas. *42) Reich*, über die magnetische Neigung zu Freiberg. *43) Ritchie*, Zurückführung der von Herrn *Faraday* entdeckten magneto-elektrischen Vertheilung auf ein allgemeines Gesetz. *44) Ritchie*, über die continuirliche Rotation eines geschlossenen voltaschen Bogens durch einen andern geschlossenen Bogen. 45) Bisher unbeobachtete Eigenschaft der Elektromagnete. *46) Rose*, über die Erkennung einiger organischen Säuren. 47) Ueber ein allgemeines Gesetz in der Zusammensetzung der brenzlichen Säuren. 48) Bemerkungen über die Relationen zwischen der Zusammensetzung ternärer chemischer Verbindungen. *49) Liebig*, über die Zusammensetzung des Asparamids und der Asparaginsäure. *50) Faraday*, vierte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität. *51) Herschel*, über die Absorption des Lichts durch farbige Mittel, mit Bezug auf die Undulationstheorie betrachtet. *52) Dal Negro*, zweite Reihe von Versuchen zur Bestätigung der Wirkung des Umfangs bei den Metallplatten der voltaschen Kette. *53) Buff*, über Barometerbeobachtungen. 54) Ueber einen Beweger von neuer Erfindung. *55) Mitscherlich*, über die Aetherbildung. *56) Mitscherlich*, über die Benzinschwefelsäure. 57) Bitte an Meteorologen. 58) Reduction des Platins. *59) Gmelin, Tiedemann* und *Mitscherlich*, Versuche über das Blut. *60) Hermann*, über die saure Beschaffenheit des venösen Menschenbluts und über den Unterschied zwischen arteriellem und venösem Blute. *61) Laurent*, neue Chlor- und Bromkohlenwasserstoffe. *62) Liebig*, über die Constitution des Aethers und seiner Verbindungen. *63) Oersted*, Ergebnisse neuer Versuche über die Zusammendrückbarkeit des Wassers. *64) Spasky*, Berechnung über die Temperatur artesischer Brunnen. *65) Jacobi*, Notiz über Elektromagnete.

Organische Chemie.

I.

Ueber das Eupion.

Zwanzigste Fortsetzung der Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper,

von

Dr. Reichenbach.

Schon vor längerer Zeit habe ich angezeigt *), dass es mir gelungen sei, das Eupion auf einem neuen Wege darzustellen, auf welchem man es nicht blos leichter und vortheilhafter, sondern auch reiner zu gewinnen vermöge, als auf dem urspünglichen, den ich in der vierten Fortsetzung dieser Abhandlungen angegeben. Zu nähern Mittheilungen hierüber und zu einer Revision meiner ältern **) machte ich mich anheischig und wünsche nun hier diese Schuld abzutragen.

In der Absicht, die Producte der trockenen Destillation organischer *Fette, für sich allein,* mit Holztheer und Thiertheer zu vergleichen, gab ich 10 Kilogramm Repsöl, wie man es gewöhnlich zur Lampenbeleuchtung nimmt, in eine Glasretorte, legte einen Woulfischen Apparat vor, und destillirte mit *möglichst schwacher Wärme* so langsam als nur immerhin thunlich. Es entwickelte sich die ganze Arbeit über fast gar kein Gas; im Anfange ein wenig, bald hörte aber diess auf, und das Oel sott langsam fort, ging über ohne alle Blasen, und erst am Ende, als ein kleiner

*) Schweigger-Seidel's *Jahrbuch*. 1832. Bd. 66. S. 318.
**) Ebendaselbst 1831. Bd. 62. S. 129.

schön aussondern liess. Proben von solchem Repsölparaffin habe ich bei der Wiener Naturforscher-Versammlung im Jahre 1832 vorgelegt. Mit concentrirter Kalilauge zog ich Kreosot aus; Mesit giebt sich bei Behandlung der ersten Vorläufe mit Kali und Schwefelsäure zu erkennen, und sowohl Pikamar als Kapnomor werden wohl auch nicht fehlen, wenn man sie sucht; letzteres nimmt man während der Arbeiten schon durch seinen Geruch wahr.

Das specifische Gewicht des rohen Oeltheers erschien gleich von Anfang mit 0,86. Bei der Rectification stellte es sich auf 0,83, es war nicht dickflüssig wie Oel, sondern dünnflüssig wie Wasser, blassgelb und klar, und noch ehe irgend ein Reagens in Anwendung gebracht war, erhielt ich schon Vorläufe von 0,79 bis 0,77 sp. G. Bei der sorgfältigsten und mühsamsten Behandlung, mit der ich früher Eupion aus Thiertheer dargestellt hatte, war es mir doch nur gelungen, es allmälig auf 0,74 zu bringen. Als ich nun den Oeltheer mit Schwefelsäure mischte und schüttelte, und darüber abdestillirte, mit Kalilauge auswusch, die Destillation mit Schwefelsäure und Salpeterzusatz, Kaliwaschungen etc. wiederholte, wie ich diess in meiner ältern Abhandlung angegeben habe, so gelangte ich sehr bald zu einem Eupion, das sich über jene Leichtigkeit merklich erhob, und zu dem Gewichte von 0,70 herankam. Liess ich endlich die Säure weg, als sie keine bedeutende Färbung mehr annahm, wusch mit Kalilauge gut aus, und rectificirte das Eupion äusserst vorsichtig für sich mehrmal hinter einander, indem ich die Temperatur in der Retorte erst nicht über 50° C., in der Folge aber nicht über 36° C. steigen liess, die Vorlage dagegen mit Schnee und Kochsalz umgab, und die Destillation so langsam gehen liess, dass in der Minute nur 1, höchstens 2 Tropfen übergingen, so erreichte ich bald ein Präparat, das auf ein specifisches Gewicht von 0,685 und endlich mit Erschöpfung aller angegebenen Hülfsmittel, äusserster Vorsicht und Sorgfalt, und schliesslicher Anwendung von Chlorcalcium auf 0,655 sich erhob.

Somit hatte ich das Vergnügen, den *leichtesten flüssigen Körper* zu Stande gebracht zu haben, der bei gewöhnlichem Luftdrucke bis jetzt bekannt ist, und unter mittlerer Temperatur auf gemeinübliche Art in Flaschen mit Glasstöpseln sich ohne

Anstand aufbewahren lässt. Ich besitze davon noch eine kleine Menge, die schon seit $1\frac{1}{2}$ Jahren in meinem Arbeitszimmer auf einem offenen Schranke steht, unverändert und unvermindert.

In der Darstellung des Eupions aus Oeltheer bin ich in nichts Wesentlichem abgewichen von dem Verfahren, wie ich es zur Bereitung aus Thiertheer angegeben habe; es hat sich aber dabei der Unterschied ergeben, dass gleich die erste Vermischung des rectificirten Oeltheers mit Schwefelsäure weder schwarz, noch sehr heiss wurde, wie diess bei Thiertheer, Pflanzentheer und Steinkohlentheer der Fall ist, welche sich, besonders die ersten leichtesten Vorläufe der Destillationen, so stark erhitzen, dass sie in heftiges Sieden und Aufbrausen gerathen und sehr schwarzbraun werden. Dieses rührt im Thiertheeröl sowohl, als im Holztheer von einem bedeutenden Antheil Mesit her, der sich in den leichtesten Vorläufen dem Eupion zunächst beigesellt. Er zersetzt sich bekanntlich unter heftigem Aufkochen mit Schwefelsäure, und verschuldet daher das stürmische Aufbrausen bei den ersten Berührungen mit der Säure, das bei den nachfolgenden erneuten Behandlungen damit sich nicht wieder zeigt. Da nun diese Erscheinungen beim Oeltheere ohne Vergleich schwächer sind; so ergiebt sich, dass bei der trockenen Destillation des Oels der bemerkenswerthe Unterschied von andern organischen Stoffen stattfindet, dass dabei sich verhältnissmässig weit weniger und nur ein geringer Antheil Mesit bildet, der dagegen bei Fleisch- und Holzverkohlung in nicht unbedeutender Menge sich erzeugt, während umgekehrt die Menge des Eupions, die hier nicht gross ist, sich bei der Oeldestillation sehr hebt und in ungleich vergrössertem Verhältnisse auftritt.

Will man sich auf andere Weise von der Gegenwart des Eupions im Oeltheer überzeugen, so kann man auch einen davon ganz verschiedenen Weg einschlagen. Man mischt rectificirten Oeltheer mit einer gleichen Menge Kalilauge von höchster Concentration, und schüttelt gut durcheinander. Letztere muss so stark sein, dass trockenes Kalihydrat am Boden ungelöst liegen bleibt. Alles wird schnell stockend. Man erwärmt bis fast ins Sieden; es schmilzt der grössere Theil, und lagert sich unten; darüber lagert sich eine Gelatine, die nicht schmilzt;

zu oberst schwimmt ein dünnflüssiges, klares, ätherisches Liquidum. Bei der Erkältung stockt auch der untere Theil mit krystallinischen Bildungen, der obere aber bleibt flüssig. Man giesst ihn ab, und wäscht ihn nochmals gut mit höchst concentrirter Kalilauge durch. Nun zeigt sich an ihm unverkennbar schon Eupiongeruch, grosse Leichtflüchtigkeit, und destillirt man ihn einigemal bei erkälteter Vorlage und möglichst schwacher Destillationshitze sehr vorsichtig, so bekömmt man Vorläufe, die aus einem schon ziemlich der Reinheit entgegen gehenden Eupion bestehen. Es ist möglich, dass dieser Weg, gehörig ausgebildet, noch auf eine vortheilhaftere Weise zu Darstellung eines hochgereinigten Eupions benützt werden kann, als der, den ich bis jetzt gegangen bin. Die Ausmittlung dessen muss ich Andern überlassen. — Ja ich glaube gewiss, dass, wenn man nur eine genugsam grosse Menge rohen Oeltheers in Arbeit nähme, und eine potenzirte Destillation in der Art vornähme, dass man immer nur das erste Viertel des Destillats wieder abdestillirte und dabei auf die möglichst niedere Destillationshitze sowohl, als auch auf künstlich tief erkaltete Vorlagen aufmerksamen Bedacht nähme, man ohne alle Reagentien zu einer Flüssigkeit gelangen würde, die man für wohl charakterisirtes Eupion erkennen müssen würde. Diese Arbeit, die man mit nicht weniger als 60 bis 80 Kilogramm Oel beginnen dürfte, habe ich zwar nicht selbst gemacht; im ganzen Verhalten des Oeltheers erkenne ich aber mehr als genügende Gewähr für ihr unzweifelhaftes Gelingen. Sie würde den Beweis, dass das Eupion ein Product der trockenen Destillation an und für sich, und nicht ein Gebilde nochmaliger chemischer Operation damit sei, auf eine solche Weise herstellen, dass er gegen jede Anfechtung gesichert wäre, wenn es dessen irgend noch bedürfen könnte.

Das Eupion in seinem nun sehr erhöheten Reinheitszustande, zeigt zwar seinen chemischen Verwandtschaften nach keine sehr bedeutende Verschiedenheit von dem frühern, das ich in unvollkommenerem Zustande bekannt machte; desto mehr aber weicht es davon ab in seinem

physischen Verhalten.

Es ist *farblos, wasserhell*, und hat ein auffallend geringes *Lichtbrechungsvermögen*. Sein *Lichtzerstreuungsvermögen* ist weit unter dem des Wassers, und fürs Auge nicht mehr wahrnehmbar. Selbst im Sonnenlichte konnte ich nur eine Spur einer zweifelhaften Iris damit zu Stande bringen. In seinen optischen Verhältnissen ist es daher durch sein überaus indifferentes Verhalten besonders ausgezeichnet, und im vollen Gegensatze mit Kreosot, Pikamar und Kapnomor.

Es hat einen äusserst angenehmen, erfrischenden und starken *Blumengeruch* angenommen, der nicht einer bestimmten Blume verglichen werden kann, sondern den vereinten Wohlgerüchen eines ganzen Blumenstrausses gleichkommt.

Auf den *Geschmack* bleibt es vollkommen wirkungslos; es bewirkt auf der Zunge nichts, als ganz reine rasche Kühlung.

Fürs *Gefühl* ist es fast unmerklich; wenn man die Finger damit benetzt, und die Augen abwendet, so kann man nicht den Zeitpunct erkennen, wenn das Eupion noch dazwischen vorhanden oder schon verflogen ist; es netzt weder die Finger wie Wasser, noch macht es sie schlüpfrig wie Oele, noch rauh wie Alkohol, sondern lässt sie ganz unverändert, und macht sich dadurch so unfühlbar, wie keine andere mir bekannte Substanz.

Seine *Dünnflüssigkeit* scheint mir alles zu übertreffen, was ich jemals sah.

Das ausserordentliche *specifische Gewicht* von 0,655 bei + 20° C. und 0,716ᵐ Barometerstand, habe ich schon angegeben.

Die *Siedhitze* tritt bei 47° C. ein, wenn das Barometer auf 0,716ᵐ steht.

Auf *Wasser getropft*, breitet es sich nicht sehr aus und zieht keine Oelhaut über die Fläche.

Seine *Capillarität*, auf eben die Weise wie früher in einer Glasröhre von 1,5ᵐᵐ lichten Durchmesser und bei + 20° C. Thermometerstand gemessen, verhielt sich zu der des Wassers nur noch wie 37,83 zu 100.

Ein Tropfen auf ein Blatt Papier gefallen, erzeugt einen *nassen Fleck*, der in weniger als einer Minute vollkommen verschwunden ist. Auf meine Hand gefallen, verschwand er

so schnell, dass ich nicht einmal Zeit gewann, den Intervall mit der Uhr zu messen. Bei der Destillation geht es ohne Rückstand in die Vorlage über und ohne dabei sich im geringsten zu verändern.

Bei dieser schnellen *Verdampfung* wird viel Wärme latent und die benachbarten Körper erkältet. Diess fühlt man auf der Hand, der Zunge etc. sehr lebhaft. Ich wickelte ein Baumwollknäulchen um eine Thermometerkugel, tränkte sie mit Eupion und schwenkte sie durch die Luft. Das Quecksilber, das zuvor auf + 13° C. gestanden war, sank auf — 5°, also um 18° herab.

Die *Ausdehnung bei der Erwärmung* von + 20° C. bis zur Siedhitze, also zu + 47° C., in einer cylindrischen Röhre gemessen, erhebt sich von 100 auf 104,45.

Es ist ein Isolator der *Elektricität.*

Durch alle diese ausgezeichneten und extremen Eigenschaften dieser neuen Substanz erscheint der Name Eupion (Edelfett) aufs neue gerechfertigt.

Das chemische Verhalten

habe ich theils wiederholt und revidirt, theils weiter und genauer ausgeführt in Beziehung auf verwandte Substanzen, um seinen Standpunct unter ihnen möglichst genau auszumitteln.

Das Eupion ist *indifferent,* und wirkt weder für sich noch in Lösungen auf Lakmus und Curcuma.

Für sich aufbewahrt in einer Flasche, die zum grösseren Theile mit Luft erfüllt ist, *ändert es sich nicht.* Ich habe eine solche, welche nur den zehnten Theil ihres Raumes mit Eupion erfüllt und mit Glasstöpsel verschlossen war, fast 3 Jahre im Licht und Sonnenstrahlen stehen, ohne dass die geringste Veränderung oder Verfärbung eingetreten wäre.

Der Flamme genähert, *fängt* es schon *aus der Ferne Feuer* wie Aether, und brennt augenblicklich auf der ganzen Oberfläche mit einem ganz russlosen und so weissen Lichte, wie eine Wachskerze, mit sehr wenig Blau am untern Rande. Giebt man einige Tropfen auf eine Wasserfläche, so bleiben sie in der Mitte stehen, und nähert man ein brennendes Papier, so fängt das Eupion von ferne schon Feuer, und brennt auf der Wasserfläche lebhaft fort, indem aus ihrer Mitte eine gerade aufsteigende, mehrere Zolle hohe, gedrungene und schöne Feuer-

säule sich bildet. Die letzte Spur vom Eupion brennt vom Wasser hinweg, das nachher weder Geschmack angenommen, noch saure Reaction zeigt.

Rothes Bleioxyd, *Manganhyperoxyd*, *Kupferoxyd* und *rothes Quecksilberoxyd* können damit bis zum Sieden erhitzt werden, ohne die mindeste Reaction zu erleiden.

Ebenso sind *Schwefelsäure* von 1,850 und *Salpetersäure* von 1,450 wirkungslos darauf. Wenn letztere salpeterige Säure enthält und damit gesotten wird, so nimmt es von letzterer etwas auf und färbt sich davon gelb, während die Salpetersäure sich entfärbt. Selbst *Mangansäure*, darin zerrührt, verliert seine violette Farbe auch siedend nicht.

Alle diese Verhältnisse, besonders aber die Unempfindlichkeit für Mangansäure, unterscheiden das Eupion sehr bezeichnend von den andern empyrevmatischen Oelen, und stellen seine Verwandtschaft zum Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur auffallend tief.

Chlor, in einem kalten Gasstrome durchgeleitet, wird etwas absorbirt, jedoch ohne merkliche Erwärmung und ohne Vergleich weniger, als von andern empyrevmatischen Oelen. Es färbt sich etwas grünlichgelb. Erhitzt man es dann, so entweicht ein Antheil Chlor, und Farblosigkeit kehrt zurück. Es scheint ein Antheil Chlor zurückbehalten zu werden, aber keine Oelzersetzung stattzufinden.

Brom mischt sich reichlich und klar damit, aber ruhig und ohne bemerkbare Erwärmung, wenigstens bei kleinen Mengen. *Bromwasser* wird vollkommen entfärbt, und das ausgezogene Brom färbt das Eupion roth.

Jod löst sich kalt nur in beschränkter Menge auf, erhitzt etwas reichlicher, der Ueberschuss krystallisirt aber beim Erkalten sogleich wieder aus. Die Lösung ist nicht braunroth, sondern schön violet. *Jodwasser* wird ebenfalls ausgezogen und die Farbe geht in das Eupion violet über.

Schwefel wird kalt etwas aufgelöst; heiss mehr und krystallisirt kalt aus.

Phosphor wird kalt ein wenig aufgelöst, reichlicher bei etwas andauerndem Sieden, welche Vermehrung beim Erkalten sich wieder ausscheidet. Die Flüssigkeit wird dabei im Dunkeln in einer Glasröhre nicht leuchtend, wohl aber gelingt

es, den aufsteigenden Dampf je und je ins Leuchten zu bringen.

Kalium verhält sich gänzlich unthätig im reinen Eupion; beim Einbringen bildet es nicht einmal einige Bläschen. In unreinem Eupion läuft es auf dem Schnitte gelb an.

Jodkohlenstoff wird kalt nicht aufgelöst, langsam jedoch etwas zerlegt, wobei sich das Eupion violet färbt. Erwärmt wird einige Menge aufgelöst, die beim Erkalten in ihrer gelben Farbe wieder auskrystallisirt, während die Mischung gelb bleibt.

Chlorgoldnatrium wird nicht angegriffen. Ebensowenig *Quecksilberchlorid*, flüssiges *salzsaures Gold*, *Silberbromid*, *Goldjodid*, welche sämmtlich Siedhitze aushalten.

Wasser löst nichts davon auf.

Die *stärkeren Mineralsäuren* fand ich alle ohne Einfluss. Auch *Königswasser* reagirt nicht.

Jodsäure, die ich als ein sonst so wirksames Hülfsmittel bei Empyrevmaten kennen gelernt hatte, griff das Eupion nicht an.

Krystallisirte *Bernsteinsäure*,

Eisessig, und

krystallisirte *Kohlenstickssäure* sogar wurde, selbst im Sieden, nicht aufgelöst. Dagegen trat endlich

krystallisirte *Benzoësäure* als eine Substanz auf, welche dem Eupion nachgab, und kalt zwar wenig, erhitzt aber in einiger Menge gelöst wurde, und beim Erkalten schön auskrystallisirte.

Margarinsäure löste sich rasch und reichlich auf;

Oelsäure ebenfalls, doch träger und minder reichlich.

Stearinsäure löste sich kalt nicht, und erwärmt nur wenig und ungerne.

Alkalische Stoffe und Laugen sind ganz wirkungslos.

Salze konnte ich nicht zur Lösung bringen, wie in andern empyrevmatischen Oelen; krystallisirtes *salpetersaures Silber* und *salpetersaures Uran* blieben unangefochten.

Alkoholische Lösungen von Eupion gaben keine Fällungen weder mit weingeistiger *Bleizuckerlösung*, noch mit wässeriger Lösung von *basisch-essigsaurem Blei*, noch mit weingeistiger Lösung von *essigsaurem Kupferoxyd*. Auch *Jodsäure* in jene Lösung getropft, wirkte nicht sichtbar ein.

Trotz dieser auffallenden Abgeschiedenheit, in welcher sich das Eupion von allen energischen Agentien hält, sind mir dennoch einige Fälle vorgekommen, bei welchen es sich sowohl in schwefelsauren, als auch in kalischen concentrirten Lösungen vorfand. Diess geschah aber jedesmal nur unter Vermittlung eines andern empyrevmatischen Oels, dem es anklebend in eine Lösung in kleiner Menge mithineingezogen wurde. Ueberschüssige Mengen von höchstconcentrirten Aetzkalilaugen oder rauchender Schwefelsäure auf Theeröle angewandt, ziehen mit den übrigen Oelen, namentlich mit Pikamar, Kreosot und Kapnomor, meist auch etwas Eupion ein, das dann bei Verdünnung mit Wasser in unreinem Zustande sich wieder frei macht. Sogar Mesit, durch Wasser geführt, verräth, so lange er noch nicht ganz gereinigt ist, einen geringen Eupiongehalt, der sich zu erkennen giebt, wenn man einige Tropfen auf der Hand verdunsten lässt; der Mesitgeruch endigt dann mit dem Blumengeruch des Eupions, den man deutlich zuletzt auf der Hand wahrnehmen kann. Ein kleiner Antheil Eupion ist also dem Mesit selbst durch eine einmalige Lösung in Wasser nachgefolgt.

Alkohol mischt sich in jedem Verhältnisse mit Eupion. Weingeist von 0,82 löste nur eine geringe Menge auf, und ein unbedeutender Wasserzusatz schlägt auch aus Alkohol sogleich den grössten Theil seines Eupiongehalts nieder.

Aether,

Kohlensulphurid,

Mesit, (Essiggeist) mischen sich ohne Anstand in jedem Verhältnisse. Auch mischt es sich willig mit

Essigäther,

Petrol, natürliches und künstliches,

Terpenthinöl,

Kreosot,

Mandelöl,

Eieröl,

Fuselöl,

Kapnomor,

Pikamar. Wenn letzteres jedoch den Stoff enthält, welcher das Pittakall erzeugt, so löst es sich schlechterdings darin nicht auf, wohin meine hierher bezügliche Angabe in meiner

Abhandlung *) über das Pikamar zu berichtigen ist, und wodurch es ein Reagens auf denselben wird.

Leichtlöslich in der Kälte zeigen sich:

Kampher, ganz ruhig,

Paraffin, reichlich,

Naphthalin, weniger,

Kohlwachs, träge,

Cetin, sehr willig,

Cholesterin, langsam,

Rindsunschlitt, in Menge,

Salzsaures Dadyl, behende sehr viel.

Nicht löslich in der Kälte, aber löslich in der Wärme, mit Wiederausscheidung beim Abkühlen, benahmen sich:

Cerin,

Myricin.

Unter den Harzen sah ich den

Mastix in der Kälte sich zerlegen, und zum Einen Antheile auflösen.

Colophon wird schnell weisstrüb und zerlegt, der grössere Antheil aber auch im Sieden nicht gelöst. Der gelöste Antheil bleibt nach Verflüchtigung des Eupions als ein farbloser Firniss zurück.

Sandarak dagegen wird weder kalt noch siedend angegriffen. Ebenso wenig

Benzoëharz und

Gummilak.

Copaivabalsam mischt sich klar.

Kaoutschuk zeigt ein auffallendes Verhalten. Es wird augenblicklich geschwellt und milchig-trübe, wie von keinem andern empyrevmatischen Oele. Diese Wirkung ist in wenigen Minuten bei dünnen Stücken beendigt. Bringt man es ins Sieden, so ändert sich sichtbar nichts, und das Kaoutschuk wird nicht gelöst. Giesst man aber das Eupion ab, und lässt es verdunsten, so hinterlässt es einen schönen, ganz farblosen, klaren, trockenen Firniss von sehr elastischem Federharz, wie weisses Glas so schön. Bringt man auf das behandelte Kaoutschuk nacheinander neue Portionen Eupion, und siedet es damit, so

*) Schweigger-Seidel's *Jahrb. d. Chem.* 1833. Bd. 68. p. 351.

liefert die erste oder zweite noch einen kleinen Rest von dem schönen Auszuge, allein in der Folge weiter nicht, und die Einwirkung des Lösungsmittels ist vollbracht. Das ausgezogene übrig gebliebene Kaoutschuk klebt nun wie Leim, so lange es noch Eupion enthält; an die Luft gebracht, trocknet es schnell auf, nimmt einen kleinern Raum ein, als zuvor, wird wieder klar und braungelbfarbig wie zuvor, und hat seine Elasticität noch nicht eingebüsst. Das Eupion scheint ein Mittel abzugeben, eine Zerlegung des Kaoutschuks in mehrere, vielleicht sich ähnliche Bestandtheile zu bewirken.

Copal erlitt weder kalt noch warm einen Angriff.

Curcuma überliess etwas weniges gelbe Tinte dem Eupion. Dagegen

Indigblau und

Pittakall blieben unangegriffen.

Die alkalischen Pflanzenbasen lassen sich nicht in sieden-dem Eupion lösen, wenigstens nicht

Strychnin,

Morphin,

Atropin.

Auch fand ich unlöslich im Sieden:

Salicin,

Pikrotoxin.

Eine auffallende Ausnahme davon machten die stickstoff-reichern Substanzen, die sich schon etwas in kaltem, in ziemlicher Menge aber in siedendem Eupion lösten, wie

Caffein und

Piperin; beide schossen nach der Verdunstung des Eupions regelmässig wieder in Krystallen an.

Fasst man das *ganze Gemälde unter Einem Blicke zusammen*, so stellt sich das Eupion mit dem Charakter einer schroffen Unzugänglichkeit dar. Es mischt sich nur willig mit einigen Fetten und Wachsarten, Harze schliesst es schon fast aus, Säuren und Alkalien stösst es ab, und kaum einigen einfachen negativen Körpern verstattet es kärgliche Aufnahme.

Als das hauptsächlichste und bequemste *Reagens auf Eupion* kann ich nur die concentrirte Schwefelsäure empfehlen, wenn es sich nämlich darum handelt, von seinem Daseyn in irgend einem empyrevmatischen Gemenge und der verhältniss-

mässigen Quantität desselben sich Kenntniss zu verschaffen. Mischt man sie in der Stärke von 1,850 mit einer genugsamen Menge der Säure, so wird alles zersetzt und aufgelöst, es erhitzt sich die Mischung, und nach kurzer Ruhe erhebt sich eine klare leichte Flüssigkeit darüber, die man meist gleich an ihrem Wohlgeruch erkennt. Ist die Mischung von den Vorläufen einer Theerdestillation, so erscheint das Eupion meist frei von Paraffin; ist sie vom Ende einer solchen, so lässt man die leichte klare Abscheidung kalt werden, es krystallisirt sogleich sein Gehalt an Paraffin aus, und das halbreine Eupion kann davon abgegossen werden.

Die *Menge*, in welcher das Eupion im Holztheer vorhanden ist, ist geringer, als ich zur Zeit glaubte, da ich meine frühern Abhandlungen schrieb. Schon merklich reichlicher ist es im Steinkohlentheer, noch mehr aber im Thiertheer vorhanden. Alles dieses kommt aber in keinen Vergleich mit der Menge und relativen Reinheit, mit der es sich im Oeltheer vorfindet. Ich muss daher jedem, der es zu bereiten wünscht, vorzugsweise diesen dazu empfehlen. Da die öligen Flüssigkeiten, welche bei der Verkohlung des Repsöls überdestilliren, immer einen Theil desselben unzersetzt, oder in gewissem Sinne mangelhaft zersetzt mit sich in die Vorlage hinüberreissen, so thut man wohl, das Oel mehrmal in starker Hitze aus eisernen Retorten trocken überzudestilliren. Dabei fand ich vortheilhaft, von dem Oeltheere die ersten leichteren Antheile abzudestilliren, und den von Eupion grösstentheils entleerten Rückstand aufs Neue in die eiserne Retorte zu geben und wiederum unter starker Erhitzung überzudestilliren. Die Zersetzung schritt dabei immer noch fort, oder vielmehr vervollständigte sich, und ich gewann daraus bei der Rectification neue Antheile Eupion in den Vorläufen.

Man sieht aus dem Vorstehenden, dass, wenn ich in meinen Schriften über das Kreosot, Pikamar und Kapnomor öfters *unreinen* Eupions Erwähnung that, das sich während der Prozeduren ausscheidet, hierunter doch nur ein kleiner Theil wirklichen Eupions verstanden sein konnte, der grössere Antheil vielmehr aus von Eupion beherrschten andern empyrevmatischen Oelen bestand, worüber ich mich derzeit noch nicht näher aussprechen kann, da sie ihrem Wesen nach noch nicht alle zu

ämtlicher Konstanten gekommen sind. Ich bemerke aber dieses hier, um Missverständnissen vorzubeugen.

Vergleicht man nun alle diese Eigenschaften mit denen des Eupions von meiner ersten Bekanntmachung, so wird man finden, dass es in dem, was eigentlich seine Wesenheit ausmacht, unverändert stehen geblieben, nämlich in seiner ausserordentlichen Leichtigkeit, grossen Indifferenz, starken Konstitution, Verhalten gegen Alkalien und Säuren, gegen Kalium, Kaoutschuk u. s. w., und dass es durch Vervollkommnung seiner Reinheit nur zu einer Steigerung jener Eigenthümlichkeiten gebracht worden ist, die in höherem Grade sich jetzt ausgeprägt zeigen. Man wird dabei nicht verkennen, wie viel das Eupion an Merkwürdigkeit gewonnen hat, und wie sehr es sich nun als eine Substanz von hohem Interesse für die theoretische Chemie hervorthut.

Die nächste Wahrheit, die nun daraus hervorgeht, ist wohl die, dass die Destillation des Oels, so wie aller andern Fette, von dem isolirten Gesichtspuncte, von welchem aus Bussy und Lecanu sie betrachteten, aufgegeben und unter den *allgemeinen der trockenen Destillation aller organischen Körper überhaupt gestellt werden muss.* Sie ist in der That davon nur eine Unterabtheilung, folgt, wie jeder andere organische Körper, ihren allgemeinen Gesetzen, und liefert ganz dieselben Hauptproducte.

Eine zweite Consequenz ist sofort die, dass die beiden flüchtigen Oele, welche Bussy und Lecanu als eigenthümliche Producte der Oeldestillation aufgestellt haben, und die auch schon in unsere Lehrbücher*) übergegangen sind, ihren Halt verlieren. Sie sind in der That nichts als vielfach gemengte empyrevmatische Flüssigkeiten, in deren Einer die grössere Menge Eupion, in deren Anderer die grössere Menge Paraffin concentrirt ist, nebst Kreosot, Kapnomor, etwas Mesit und allen übrigen noch unbekannten empyrevmatischen Materien, die zusammen den Theer konstituiren. Sie können nur betrachtet werden als Modifikationen von Theeren, und sind daher beide aus dem chemischen Systeme zu streichen.

---

*) Fechner's *Repert. d. org. Chem.* Bd. I. S. 1073.

Nächst diesem führen uns die Verhältnisse und Eigenthümlichkeiten, die das Eupion entwickelt, auf eine kritische Vergleichung desselben mit Faraday's bekanntem *leichten* Oelgasöl*). Auffallen muss nothwendig die Näherung, in welche beide zu einander durch eine alles überragende Leichtigkeit treten; dazu gesellt sich gemeinschaftliches Herkommen nicht blos von der trockenen Destillation überhaupt, sondern auch von Oel insbesondere, und endlich das chemische Verhalten zu manchen starken Reagentien, wie Aetzalkalien etc. Legt man nun noch die grosse Leichtflüchtigkeit sowohl des Eupions, als des Faraday'schen leichten Oelgasöls in die Wagschale, so sieht man sich sehr zu der Vermuthung hingeführt, dass beide möglicher Weise im Princip einerlei sein könnten. Stellt man jedoch das beiderseitige Verhalten zu den stärkern Mineralsäuren einander gegenüber, so ergiebt sich bei der Schwefelsäure ein Unterschied, der sich jeder Vereinigung beider Stoffe entschieden widersetzt. Während nämlich Schwefelsäure von Faraday's leichtem Oelgasöl in Dampfform ihr mehr als hundertfaches Volum einsaugt, und zwar ohne Rückstand, sich damit sehr stark erhitzt und schwärzt, und nachher nicht mehr daraus hergestellt werden kann, sondern zu salzartigen Verbindungen mit Basen sich hergiebt; sehen wir umgekehrt das Eupion ohne Reaction mit Schwefelsäure von 1,850 sich begegnen, über welche es sogar bei seiner Bereitung abdestillirt wird. Faraday spricht sich über den Concentrationsgrad, in welchem er die Säure anwandte, nicht aus; aber eben darum ist es wahrscheinlich, dass er sie in demjenigen verstand, in welchem man sich gewöhnlich ihrer zu bedienen pflegt, und der auch der von mir gebrauchte ist. Gerade in entgegengesetztem Sinne zeigt sich die Schwefelsäure auf das Eupion um so wirkungsloser, je höher dessen Reinheit gesteigert ist, während sie die unreinen Gemenge färbt, zerlegt und das Eupion daraus freimachen hilft. — Betrachte ich ferner die Fortschritte, die das Eupion von seinem Zustande bei 0,74 bis zu 0,655 gemacht hat, welches die Differenz zwischen meiner frühern und meiner jetzigen Darstellung ausmacht, so finde ich darin keinen Grund, der mich zu der Vermuthung berechtigen könnte, dass

*) Schweigger-Seidel's *Jahrb.* Bd. 47. p. 340 u. 441.

das Eupion, angenommen es wäre auch jetzt noch nicht einfach, durch eine Reinigung, die es auf 0,627 erhöbe, seine Eigenschaften so sehr ändern könnte, dass es dem Faraday'schen Oele sich gleichstellte. In seiner progressiven Reinigung liegt bis hieher nichts, was es dem Verhalten des Letzteren zu den Säuren, namentlich der Schwefelsäure, näher gerückt hätte, und da eine solche Näherung bei einer Differenz von fast 9 Percent in nichts wahrzunehmen ist, so wird es unwahrscheinlich, dass eine denkbar noch übriggebliebene Differenz von nur 3 Percent spezifischen Gewichts eine so gewaltige Verschiedenheit gleichsam plötzlich mit sich führen sollte. Ebenso verhält es sich mit dem Umstande, dass Faraday's Oel bei 0,627 eine Spannung von 4 Atmosphären Druck zur Liquefaction bedarf, während Eupion von 0,655 bei gewöhnlichem Atmosphärendruck sogar + 47° C. Hitze erfordert, um sich zu gasifiziren. — Faraday's noch unreines Oel wurde bei einem spezifischen Gewichte von 0,821 mit der blosen warmen Hand in der Retorte im Sieden erhalten; es zeigte also selbst in zu seinem Nachtheile umgekehrtem Verhältnisse eine ohne allen Vergleich höhere Tension als Eupion, und folglich beide nicht nur in ihren chemischen, sondern auch physischen Eigenschaften sich weit von einander abstehend. — Es bleibt demnach zwischen beiden Substanzen eine Kluft offen, die ihre Vereinigung durchaus unmöglich macht, und die auch nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse über die empyrevmatischen Substanzen, eine Elementaranalyse meines Erachtens nicht ausfüllen kann.

Es ist zu bedauern, dass uns Faraday über Geschmack, Geruch und so manches andere in Unwissenheit lässt. Der Blumengeruch des Eupions, wenn es einmal die Leichtigkeit von 0,70 zu überschreiten beginnt, ist übrigens so lebhaft und so überaus angenehm, dass, wenn er beim Oelgasöl sich vorgefunden hätte, Faraday fast unmöglich seiner zu erwähnen hätte unterlassen können, was es mir sehr wahrscheinlich macht, dass ihm diese Eigenschaft mangelte. Er erwähnt dessen ferner als eines vortrefflichen Mittels zu unbedingter Auflösung des Kaoutschuks, was, wie ich gezeigt habe, beim Eupion nicht der Fall ist, welches das Kaoutschuk zerlegt, indem es seine Form zwar vergrössert, aber nicht verändert. Weiterhin sagt Faraday, dass das Oelgasöl Harze löse und damit Firnisse bilde, was das

Eupion nicht thut, das einige schwache Harze nur kaum angreift und kaum zu *theilweiser* Auflösung des Mastixes und Colophons, aber schon nicht zu der des Sandaraks hinreicht; endlich vermochte er es in Steinkohlentheer nicht wieder aufzufinden, wo doch das Eupion in nicht unbeträchtlicher Menge leicht zu finden ist. — Da man aber denn doch vermöge der Leichtflüchtigkeit und Tension des Eupions berechtigt ist, auf seine Gegenwart im Oelgas zu schliessen, und es folglich im Oelgasöl sich vorfinden sollte: so glaube ich, dass dieses auch in der That der Fall ist, jedoch nicht in dem sogenannten *leichten* Oelgasöl, welches bekanntlich nur ein Edukt aus dem *allgemeinen* Oelgasöl Faraday's ist; sondern in jenem öligen Antheile desselben, aus welchem dieser Naturforscher seinen krystallinischen Kohlenwasserstoff ausschied, und von welchem er sagt*), dass Schwefelsäure ihn stark erhitze, schwärze, dickflüssige Masse bilde, darüber aber ein gelbes *leichtes Liquidum abscheide*, welches jeder weitern Einwirkung der Säure widerstanden habe. Dieses trägt allen Umständen nach das Gepräge eines aus Mesit durch Schwefelsäure ausgeschiedenen unreinen Eupions an sich, für welche beide ich letztere gemischte Flüssigkeit anzusehen alle Ursache zu haben glaube; denn auch der Mesit kann bei seiner bedeutenden Tension im allgemeinen Oelgasöl schwerlich fehlen. Faraday bedauert, dass er von dieser gemischten Flüssigkeit so wenig besass, dass er weder sie, noch jenes Liquidum näher untersuchen konnte. In diesem aber wird, nach meiner Ansicht, sich derjenige Antheil Eupion auffinden lassen, den das allgemeine Oelgasöl in sich schliessen muss.

Da ich Gelegenheit hatte, aus der Gaslichtanstalt zu Wien Compressionsgasöl von ebenfalls 30 Atmosphären Druck zu erlangen, so hoffte ich, die Sachen vielleicht vergleichen zu können. Es gelang aber nicht; Faraday's leichtes Oelgasöl daraus darzustellen. Indess muss ich bemerken, dass das Wiener Gas nicht aus Oel, sondern aus Colophonium erzeugt wird, und dieser Unterschied vielleicht die Schuld trägt, dass ich nicht nur kein leichtes Oelgasöl, sondern auch kein Eupion daraus abzuscheiden vermochte, wovon wahrscheinlich das eine wie das

*) Schweigger-Seidel's *Jahrb.* 1826. Bd. 47. p. 354.

andere noch durch einen Antheil Terpenthinöl verunreinigt ist, den das Colophen darein mengte. Wünschenswerth wäre noch gewesen, dass Faraday auch Versuche mit Steinkohlengasöl angestellt und mit dem Oelgasöl verglichen hätte.

Das Eupion wird einst eine höchst nutzbare Substanz werden, wenn einmal der Weg zu seiner Darstellung vervollkommnet sein und man es wohlfeil bereiten können wird. Am Gelingen dieser Aufgabe zweifle ich gar nicht, wenn sich nur ein Sachkundiger einmal derselben mit einiger Ausschliesslichkeit wird widmen wollen. Dabei genügt es aber nicht blos, die Abscheidung zu vereinfachen, sondern es muss vorzüglich Rücksicht auf die Erzeugung selbst genommen und solche Vortheile gesucht und gefunden werden, welche in der Verkohlung reichliche Bildung von Eupion hervorbringen. An dieses muss sich dann weiter die Aufsuchung von Bürgschaften für die *absolute* Reinheit anreihen, die dermal noch nicht völlig gegen jede Anfechtung gewaffnet steht. Dann wird sich das Eupion zu einem vorzüglichen Hülfsmittel für organische Analyse eignen, wie dieses schon Berzelius herausgehoben hat. Aber auch ohne solche Höhe der Reinheit, bei einem spezifischen Gewichte, das selbst schwerer wäre als 0,74, würde sich diese Flüssigkeit zu einem ganz vortrefflichen Leuchtmaterial eignen, das an Reinheit, Russlosigkeit, Geruchlosigkeit, Lichtintensität und Fülle der Flamme alles überträfe, was wir bis jetzt ähnliches besitzen. Und schwerlich möchte dieses nur ein frommer Wunsch bleiben; denn da der rectifizirte Oeltheer, den ich vordersamst noch ohne alle Berücksichtigung ökonomischer Vortheile bereitete, schon auf 0,83 sp. Gewichts sich erhob und die Dünnflüssigkeit des Wassers annahm, so ist sehr wahrscheinlich, dass es nur weniger Vervollkommnungen meiner Operationen bedarf, um dem spezifischen Gewichte und der Reinheit so weit nahe zu kommen, als erforderlich ist, um dem Oele die Vorzüge des Eupions als Leuchtmaterial zu verschaffen.

Für die *Theorie der Flamme brennender kohlenwasserstoffhaltiger Substanzen* werden sich einige Folgerungen aus der nähern Kenntniss des Eupions ziehen lassen. Unter den nicht luftförmigen Producten der trockenen Destillation finden sich nur wenige, welche russlos brennen; wir kennen bis jetzt

nur das Paraffin, den Mesit und das Eupion als solche, alle übrigen russen überaus stark. Andrerseits aber sehen wir, dass dieses Russen in dem Maasse ab-, und die Lichtintensität zunimmt, als bei der trockenen Destillation die Production von Eupion sich vermehrt. So brennt z. B. Holztheer viel trüber und russiger, als Thiertheer, und dieser wieder trüber und roher als Oeltheer, und dieser endlich wird an Klarheit der Flamme zugleich übertroffen von mehrmals überdestillirtem Oeltheere, u. s. f. Hiebei nimmt der Russ in derselben Reihenfolge ab, in welcher die Quantität des verhandenen Eupions zunimmt. Es brennt also überhaupt eine Flamme um so klarer und heller leuchtend, je mehr bei dem am Dochte stattfindenden Acte der trockenen Destillation des Brennmaterials Eupion sich bildet.

Blansko, im März 1834.

II.

Das Mercaptan, nebst Bemerkungen über einige andere neue Erzeugnisse der Wirkung schwefelweinsaurer Salze, wie auch des schweren Weinöls, auf Sulphurete,

von

Wilhelm Christoph Zeise,
Professor der Chemie zu Kopenhagen.

(Fortsetzung von S. 356.)

Quecksilber-Mercaptid.

§. 15.

Obwohl dieses auch bei Wirkung des Mercaptans auf Quecksilberchlorid sich bildet, so habe ich doch zur eigentlichen Bereitung dieser Verbindung stets das Oxyd vorgezogen.

Es ist, versteht sich, ganz gleichgültig, ob man gereinigtes, oder reines Mercaptan dazu anwendet, wenn man im erstern Falle nur sorgfältig mit Spiritus auswäscht. Bei Anwendung reinen Mercaptans ist man vollkommen eben so sehr dem oben berührten Zusammenklumpen des Oxyds ausgesetzt.

Diess wird zwar einigermassen verhütet, wenn man die Darstellung so bewerkstelligt, dass man das Oxyd in kleinen Portionen und unter stetiger Bewegung zum Mercaptan setzt, anstatt umgekehrt; aber selbst bei Anwendung eines sehr langhalsigen Kolbens geht unumgänglich etwas Mercaptan verloren, der Unbequemlichkeit nicht zu gedenken, welche der lange Hals bei dem nachher erforderlichen Austrocknen und beim Herausnehmen der Masse gewährt. Obwohl ein Theil des gebildeten Wassers nämlich mit dem Mercaptan entweicht, so nimmt man doch stets, bei Anwendung eines langhalsigen Kolbens, mehr oder weniger Wassertropfen in demselben wahr. Ueberdiess ist es stets rathsam, das gebildete Mercaptid eine Zeitlang, unter Luftwechsel, im Schmelzen zu erhalten, sei es auch nur, um eine etwa noch anhängende Spur von Mercaptan zu entfernen. War das angewandte Oxyd mit Quecksilber verunreinigt, so gelingt es sehr leicht, dasselbe zu unterst in der Masse abgeschieden zu erhalten, wenn sie langsam und ruhig abgekühlt wird. Ich habe oft Oxyd angewandt von dieser Beschaffenheit, in Folge zu starker Erhitzung, um nämlich desto sicherer vor eingemengtem Nitrat zu sein; selbst noch so wenig von diesem letztern giebt sich dadurch zu erkennen, dass das erzeugte Wasser schwach auf Lackmuspapier wirkt.

Eine weingeistige, ja selbst eine wässerige Mercaptan-Lösung verwandelt das Oxyd ebenfalls in Mercaptid; erstere wirkt auch noch so kräftig, dass sie vielleicht mit Vortheil könnte zur Darstellung desselben benützt werden.

Wendet man Mercaptan an, welches reich ist an Thialäther (z. B. das Destillat, welches man erhält beim Abtreiben von ungefähr $1/6$ des mit Einfach-Sulphuret dargestellten [§. 3.] Aethers), so löst sich stets ein wenig Oxyd unter merklicher Wärme-Entwicklung auf, und die zum Abkühlen bei Seite gestellte Auflösung setzt dann gern kleine, aber deutliche, ungefärbte, stark glänzende Krystalle ab. Weingeist oder Aether zu der

abgegossenen Flüssigkeit gesetzt, fällt alsdann blos krystallisirtes Mercaptid. Eine grössere Menge Thialäther hindert nicht blos geradezu die Krystallisation, sondern bewirkt auch, dass die Auflösungen mit schwachem Spiritus gefällt werden können. Die durch Niederschlagen erhaltenen Krystalle fallen aber auf Papier alsbald zu einer filzigen Masse von starkem Seiden- oder Perlmutterglanze zusammen, wahrscheinlich durch Verlust schwach gebundenen Alkohols.

§. 16.

Das zuvor geschmolzene, langsam erstarrte, reine Quecksilber-Mercaptid hat eine sehr deutlich krystallinische Textur, ungefähr wie geschmolzenes chlorsaures Kali. Es ist beinahe ganz farblos. Es zeigt keine Veränderung an der Luft oder im Lichte. Es hat keinen oder mindestens einen unbedeutenden Geruch, selbst in geschmolzenem Zustande; es ist fettartig und mild, ungefähr wie Wallrath, und etwas zäh beim Schneiden und Zermalmen. Während des Reibens nimmt man leicht einen schwachen Geruch am Pulver wahr, der indess verschieden ist von dem des Mercaptans.

Es schmilzt und erstarrt langsam, gleich Stearin, und fliesst eben so wie ein fettes Oel. Das Schmelzen beginnt zwischen 85° und 87° *). Es entzündet sich leicht an der Lichtflamme. Es wird vom Alkohol gelöst, aber nur in sehr geringer Menge, wenn nicht zugleich eine gewisse Menge von Thialäther darin vorhanden ist. Die reine Auflösung giebt mit Wasser die oben §. 13. berührte, ich möchte sagen, krystallinische Trübung.

Bei steigender Wärme wird die schmelzende Masse bald etwas gelblich, hierauf (bei ungefähr 125° C.) graulich und undurchsichtig, unter Ausstossung eines Dampfes, welcher die Augen etwas angreift und einen erstickenden Geruch besitzt. Wenn Letzteres eingetreten ist, so findet man stets mehr oder minder Quecksilber in den untersten Schichten der nachher langsam und ruhig erstarrten Masse; bei fortgesetzt erhöhter Wärme zeigt es sich auch bald deutlich auf dem Grunde der

*) Bei Gegenwart von indifferentem Aether oder von überschüssigem Mercaptan tritt der Schmelzpunkt viel zeitiger ein.

fliessenden Masse. Als die Erhitzung, bei einem Versuch, in einem zur Luftentwicklung schicklichen Destillir-Apparat vorgenommen wurde, nahm man wahr, dass die schwarzgraue Masse bei ungefähr 130° ein fast ungefärbtes ölartiges Destillat lieferte, welches fortwährend klar blieb, bis die Wärme ungefähr auf 175° gestiegen war. Bei hierauf noch etwas mehr erhöheter Hitze zeigte sich eine, mindestens dem Aussehen nach, schweflige Masse mit einer Spur von Oel. Der Rest in der Retorte, der nun aus Quecksilber und aus einer schwarzen, dem Aussehen nach, kohligen Masse bestand, gab bei vermehrter Hitze, nachdem das Quecksilber übergetrieben war, einen Sublimat, der eine dunklere Farbe besass als Zinnober, und gar nicht recht deutlich dessen rothe Farbe beim Reiben annahm. Bei langanhaltendem starken Glühen wird beinah Alles emporgetrieben. Luftentwicklung fand nicht Statt, mindestens bis zu dem Punkte nicht, wo das Quecksilber überging. Das hierbei erhaltene ölige Destillat roch wie Thialöl (§. 1.), ist schwerer als Wasser, lässt sich nur schwierig entzünden, aber die Flamme verräth, sowohl durch Farbe, als Geruch, die Gegenwart von Schwefel. Eine weingeistige Auflösung desselben ist ohne Wirkung auf Lackmuspapier, selbst nach Zusatz von Wasser, und wird von einer alkoholischen Bleizuckerlösung weder gefärbt, noch gefällt; eben so wenig wirkt sie auf Quecksilberoxyd. Dieser, dem Thialöl mindestens im hohen Grad ähnliche, Körper ist unbezweifelt verhältnissmässig reicher an Schwefel, als das Mercaptan; und wahrscheinlich ist jener Sublimat kohlenstoffhaltig.

Beim Schmelzen unter Wasser zeigt das Quecksilbermercaptid keine Veränderung, sogar nicht *beim Kochen mit Kalilauge*, so lange es nicht eine Hitze annimmt, worin das Mercaptid an und für sich zersetzt wird; dann aber scheidet sich Quecksilber aus.

Concentrirte Schwefel- und Phosphorsäure, so wie verdünnte Salzsäure, wirken nur schwach darauf; doch giebt letztere, bei fortgesetzter Destillation, eine Flüssigkeit, woraus sich beim Abkühlen, oder beim Zusatze von Kali, äusserst kleine glänzende Krystalle abscheiden. Concentrirte Salzsäure bewirkt, damit digerirt, vollständige Auflösung; Kali macht

dieselbe stark weissfahl, ohne eine Spur von Oxyd auszuscheiden. Starke Salpetersäure liefert, unter heftiger Einwirkung, zuerst eine rothbraune, späterhin, durch Digestion, eine farblose Flüssigkeit; aber selbst nach längerer Erhitzung setzt diese beim Verdünnen einen öligen Körper ab. Ungefähr dasselbe findet Statt bei Anwendung von Königswasser, nur dass dabei ein Geruch nach Chlorschwefel auftritt und, wie es scheint, ausserdem noch ein eigenthümlicher, absonderlich steckender Dampf.

Wird Blei in schmelzendes Quecksilber-Mercaptid gebracht, so verwandelt ein Theil sich in einen gelben Körper (Bleimercaptid), während ein andrer Theil sich mit dem Quecksilber verbindet. Das Verhalten des Quecksilber-Mercaptids zu trokkenem Schwefelwasserstoffgas anlangend, kann ich zu dem §. 13 schon Vorgetragenen noch hinzufügen, dass der Rückstand in der Röhre meist schwarz ist; aber doch an unterschiedlichen Stellen (wahrscheinlich weil die Zersetzung nicht ganz vollständig) theils etwas ins Grünliche, theils ins Röthliche spielt; und dass, wenigstens der schwarze Theil, bei gehöriger Erhitzung in einer Retorte, ohne etwas zu hinterlassen, einen Sublimat liefert, der in Masse wie Zinnober aussieht und beim Reiben dessen rothe Farbe annimmt. Wird Schwefelwasserstoff zu in Wasser aufgerührtem Mercaptid geleitet, so wird alles ziemlich rasch schwarz, aber die Flüssigkeit will sich nicht klären, (desgleichen bei Anwendung von Weingeist) — wahrscheinlicher Weise durch Einwirkung auf das in dem Wasser nur wenig auflösliche Mercaptan.

In einem Versuche, wo ich es darauf anlegte, das Quecksilbermercaptid mittelst Einfach-Schwefelkalium in Kaliummercaptid zu verwandeln, zeigten sich Erscheinungen, welche für eine Verbindung beider Körper mit einander zu sprechen scheinen, oder wenigstens für die Auflösung des erstern in dem andern. Ich erhielt nämlich, bei Behandlung des feingeriebenen Mercaptids mit einer Auflösung von jenem (aus Einfach-Schwefel-Baryum mittelst kohlensauren Kalis dargestellten) Sulphuret, zuerst eine schwarze und, bei einiger Erwärmung, eine rothe Masse (Schwefelquecksilber), nebst einer klaren Flüssigkeit, bei einem gewissen Verhältnisse, welche sich gegen Bleisalze, Quecksilberchlorid und gegen andere Reagentien auf Mer-

captan-Kalium ganz wie dieser Körper verhielt, aber eben so auch mit Schwefelkalium einen graulichen, und mit Säuren einen weissen Niederschlag gab, der, mit Schwefelkalium übergossen, schwarz wurde. Ein Verhältniss, bei welchem die Auflösung weder Quecksilber, noch Sulphuret verrieth, liess sich nicht treffen; und unter allen Umständen reagirte die Auflösung alkalisch. — Letzteres, so wie die Zersetzung beim Eindampfen findet ebenfalls auch bei dem reinen Kaliummercaptid Statt.

Ich habe Versuche angestellt, das Quecksilber-Mercaptid theils mit Schwefel, theils mit Quecksilberchlorid zu erhitzen, in der Idee, dabei möglicherweise die, von dem Metalle, unserer Hypothese gemäss als Einheit aufgenommene, Schwefelverbindung ausscheiden zu können; ich erhielt dabei aber keine recht deutlichen Resultate. Bemerkt zu werden verdient dabei indessen, dass das Chlorid sich mit Mercaptid zusammenschmelzen liess und, bei ein wenig stärkerer Erwärmung, eine dünnflüssige ätherische Flüssigkeit liefert, deren Geruch verschieden ist von beiden, sowohl von dem des Mercaptans, als von dem des Thialöls. Die Masse wurde dunkelbraun, und etwas davon herausgenommen, während die Hitze nur noch schwach gewesen, bildete einen gewissermassen zusammengekneteten Körper, aus dem sich Quecksilber in äusserst feinzertheiltem Zustand auspressen liess, und der so zähe war, dass er sich in lange dünne Fäden ausziehen liess.

Goldmercaptid.

§. 17.

In Betreff dieses Mercaptids ist vorläufig zu bemerken, dass es, obschon aus Goldchlorid (Au_2 Cl_6) erzeugt, nur 1 MG. Mercaptum auf 2 MG. Gold enthält.

Ich habe das reine Mercaptid stets in folgender Weise erhalten: zu einer Auflösung von reinem oder *gereinigtem* Mercaptan in 60 bis 70 Th. Weingeist von ungefähr 95° Tr. (0,816) wird eine Auflösung von krystallisirtem, und hierauf

über Kalihydrat im Vacuo vollständig getrocknetem Goldchlorid in 15 bis 20 Th. Weingeist von ungefähr 93° Tr., mit der Vorsicht gegossen, dass man mit dem wiederholten Zugiessen jedesmal ziemlich lange einhält, bis die Fällung vollendet ist; dann wird, nach Verlauf von ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde, zu der dadurch erhaltenen, reinen, dünnen, breiähnlichen, Mischung mehr Spiritus hinzugefügt und dieser nach Klärung derselben wieder abgegossen. Nun erst wird der Niederschlag vollständig, zum Theile mit warmem Spiritus, ausgewaschen, und endlich über Kalihydrat, zuletzt noch in verdünnter Luft, getrocknet.

§. 18.

Dermassen bereitet ist das Goldmercaptid vollkommen ungefärbt *). Noch feucht bildet es eine schlammige, voluminöse Masse; beim Trocknen zieht es sich bedeutend zusammen zu einem ziemlich harten Körper, gleich getrocknetem Thonerdehydrat. Unter allen Umständen erscheint es glanzlos und ohne das geringste Zeichen von Krystallisation. Nicht einmal beim Feinreiben giebt es eine Spur von Geruch zu erkennen. Es ist nicht fettartig, wie das Quecksilbermercaptid. Beim Feinreiben in Porzellan oder Glas verhält es sich ungefähr wie das Pulver von Harz, oder von anderen stark elektrischen Körpern. Licht und Luft bringen keine Veränderung zum Vorschein. Wasser nimmt davon nichts auf, sogar Alkohol nicht, oder mindestens nur sehr unbedeutende Mengen. Es erträgt fortgesetztes Kochen mit sehr starker Kalilauge ohne Veränderung. Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure wirken in gewöhnlicher Temperatur nicht, Salpetersäure aber wirkt sehr lebhaft darauf ein. Ein Stück Goldmercaptid erhält sich in starkem Schwefelwasserstoffwasser einige Zeit hindurch ungefärbt; nach längerer Einwirkung aber wird es gelb. Mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und Schwefelammonium wird es ebenfalls gelb — aber nicht schwarzbraun.

*) Bei Anwendung von blos gereinigtem Mercaptan und beim Trocknen in freier Luft, habe ich es ein paar Mal schwach gelblich gefärbt erhalten.

§. 19.

Das Goldmercaptid erträgt, in einem Destillirapparat erhitzt, 190° ohne Veränderung, und erst bei 225° C. fängt es an deutliche Zersetzung zu zeigen. Es wird dann bräunlich gelb und giebt nun, ohne zu schmelzen, ein fast ungefärbtes, gewöhnlich indess schwach gelbliches, vollkommen klares Destillat. Noch vor dem Glühen ist die Zersetzung so vollständig, dass der Rückstand so gut als reines Gold ist. Luftentwicklung habe ich nicht dabei in Obacht nehmen können, und im Allgemeinen überhaupt gar kein anderes Erzeugniss, als jene Flüssigkeit. Nur in ein paar Fällen habe ich eine äusserst geringe Spur von Schwefel wahrgenommen, welche zuletzt übergetrieben wurde, und eine Spur von Kohle im Rückstande; beide aber in so geringer Menge, dass sie durchaus nicht als wesentlich konnten angesehen werden. In dem Falle z. B., wo das Gold am meisten verunreinigt erschien, verlor es doch noch nicht einmal 500 seines Gewichtes beim nachfolgenden Glühen in freier Luft.

§. 20.

Diese Umstände liessen natürlich vermuthen, das erhaltene Destillat sei *Mercaptum*, und folglich höchst wahrscheinlich ein Stoff, der mit Kalium, *ohne* Luftentwickelung, dieselbe Verbindung liefern werde, wie das Mercaptan *mit* Luftentwickelung. Versuche belehrten uns aber eines Andern. Wird nämlich ein Stück reinen Kaliums in jenes Destillat eingebracht, so zeigt sich wohl auf der Stelle ein wenig Wirkung, aber unter *Aufbrausen;* auch geht diese Wirkung sehr schnell vorüber, selbst wenn das Kalium in der Flüssigkeit zertheilt, oder neues eingebracht wird, und sogar wenn die Flüssigkeit etwas erwärmt wird; überdiess geht sie ohne Wärme-Entwickelung vor sich, und es entsteht dabei nur sehr wenig einer weissen salzartigen Masse, während das Kalium hingegen (wie oben angeführt) vollständig und sehr rasch in eine solche sich verwandelt bei Anwendung von Mercaptan. Ebenso wird die hierbei in geringer Menge erzeugte Salz-Masse schnell bräunlich beim Erwärmen der Flüssigkeit, und auch diese nimmt bei stärkerer Erhitzung die nämliche Farbe an. Die mit Kalium behan-

delte Flüssigkeit gab vor dem Erwärmen geprüft, nach Abscheidung vom Kalium und von jener Spur salziger Masse, eine weingeistige Lösung von äusserst schwacher alkalischer Reaction, welche fast gar keine Wirkung auf Bleizucker und Quecksilberchlorid äusserte. Die beinahe weisse Salzmasse gab, in Spiritus aufgelöst, äusserst schwache Spuren von Kaliummercaptid zu erkennen, und das herausgenommene Kalium gab, von Spiritus verzehrt, wie sich von selbst versteht, eine Flüssigkeit, welche nur Kali verrieth. Sowohl die Flüssigkeit, als auch (und ganz besonders) die Salzmasse verriethen Schwefelkalium, nachdem sie durch Erwärmung bräunlich geworden waren. Der Erfolg blieb, wie vorauszusehen, derselbe bei Anstellung des Versuches mit Natrium. Ueberdiess habe ich ihn mit zu verschiedenen Zeiten bereitetem Goldmercaptid-Destillate wiederholt; und mit Hinsicht auf die Möglichkeit, dass die kurzwährende, von Luftentwicklung begleitete, Einwirkung herrühren könne von ein wenig Weingeist oder wässeriger Feuchtigkeit im Mercaptid, habe ich dieses mit aller möglichen Sorgfalt in der Retorte getrocknet, bevor die Temperatur den Punkt der Zersetzung erreichte; stets aber kehrte jene kurzdauernde, mit Aufbrausen begleitete Einwirkung des Kaliums wieder.

Uebrigens ist jenes Destillat ölflüssig, ungefähr vom spec. Gewicht des Wassers (insofern die Oeltropfen nämlich beim Zusammenschütteln mit Wasser oft lange darin schweben bleiben). Es hat einen Geruch, welcher demjenigen ähnlicher zu sein scheint, den man beim Auswaschen von mit blos gereinigtem Mercaptan dargestelltem Quecksilbermercaptid wahrnimmt, als dem des Thialöls. Eine weingeistige Auflösung desselben verhält sich unter allen Umständen indifferent auf Probefarben; mit Auflösungen von Bleizucker, Quecksilberchlorid oder Goldchlorid scheint es schwache Spuren von Mercaptan, aber nicht von Schwefelwasserstoff, zu verrathen.

Fassen wir dieses Verhalten zusammen, so ist es wahrscheinlich, dass jenes Destillat mehrere Stoffe enthält, welche durch eine Umsetzung der Elemente des Mercaptans während des Erhitzens entstanden sind, und unter diesen, wie es scheint, auch eine Spur (neugebildeten) Mercaptans: so dass das Mercaptum, wie ich die Sache auffasse, in höherer Temperatur für sich nicht bestehen zu können scheint. Doch davon in der

Folge ein Mehreres. — Dass das Destillat Stoffe von verschiedener Flüssigkeit enthalte, wird man schon versucht daraus zu vermuthen, dass es während der Zersetzung des Mercaptids nicht durchaus bei derselben Temperatur übergeht. Ich habe indess noch nicht eine zur nähern Untersuchung auslangende Menge dieses Destillates beisammen gehabt.

§. 21.

Der Umstand, dass das in angeführter Weise dargestellte Goldmercaptid nur 1 MG. Mercaptum auf 2 MG. Gold enthält, obwohl diese letzteren 6 MG. Chlor abgegeben haben, und von diesem (der Zusammensetzung des Mercaptans zufolge) nur 2 MG. verwandt wurden, um 1 MG. Mercaptum auf das Gold überzuführen, diess vermuthen, dass bei der Bildung jenes Mercaptids *Mercaptum frei werde*, gleichwie bei der Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein Chlor frei wird, während der Bildung des Manganchlorides. Da nun das Kaliummercaptid scheinbar eben so zusammengesetzt ist, wie das Quecksilbermercaptid, d. h. eine Verbindung ist von gleichen Mischungsgewichten Metall und Mercaptum: so hoffte ich durch einen Versuch mit diesem Körper nähere Aufklärung über jenen Punct zu erhalten, insoferne das Kalium dabei im Stande sein dürfte, die weitere Einwirkung des Chlors zu verhindern, indem auf 1 MG. Goldchlorid 3 MG. Kaliumchlorid sich bilden und 2 MG. Mercaptum mithin, vielleicht in freiem Zustande, zurückbleiben möchten. Ich setzte daher eine Auflösung von Goldchlorid zu einer Auflösung von Kaliummercaptid, beide Auflösungen in einem Versuche mit Weingeist, in einem andern mit Wasser bereitet, und trug dabei Sorge, nicht so viel Chlorid hinzukommen zu lassen, dass die Flüssigkeit, nach gehöriger Vermischung, aufgehört hätte, deutlich alkalisch zu reagiren. In beiden Fällen erhielt ich dabei (ebenso wie bei Anwendung des Mercaptans) einen, mindestens an einzelnen Stellen in der Flüssigkeit, anfangs bräunlichgelben, bald nachher aber schneeweissen Niederschlag; auch war bei der wässerigen Auflösung das Auftreten eines neuen, sehr eigenthümlichen Geruches unverkennbar, und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit blieb lange milchig. Die klare, von dem Niederschlag abge-

gossene, weingeistige Flüssigkeit wurde gleichfalls stark milchig beim Zusatze von Wasser, gab nunmehr ebenfalls ziemlich deutlich jenen eigenthümlichen Geruch zu erkennen, und schied sich beim Hinstellen in eine überstehende, beinahe klare, und in eine untere dicke, milchige Schicht, ungefähr wie wenn man eine Auflösung der schwereren ätherischen Oele in Spiritus, mit Wasser gemischt, hinstellt.

Diese Erscheinungen, und vornehmlich der auffallende Geruch, (denn die Unklarheit rührte bei der weingeistigen Flüssigkeit wahrscheinlich *theilweise* von ein wenig Goldmercaptid her, welches nämlich in weingeistiger Kaliummercaptid-Lösung ebenfalls löslich zu sein scheint) scheinen folglich mit der angegebenen Vermuthung zusammenzustimmen. Ich arbeitete indess bis jetzt mit zu kleinen Mengen, als dass ich der Sache näher hätte auf die Spur kommen können, und vermag daher im Ganzen noch nicht, genügende Auskunft zu ertheilen *über das Mercaptum im freien Zustande.*

Als ich eine sehr verdünnte weingeistige Auflösung von reinem Mercaptan mit einer weingeistigen Auflösung von Goldchlorid vollkommen gefällt hatte, so dass noch ein Ueberschuss vom letztern vorhanden war, hierauf die abgegossene Flüssigkeit mit trockenem gelöschten Kalk neutralisirte und nun die wiederum abgegossene Flüssigkeit bis zu einem sehr kleinen Rückstand abdestillirte: so erhielt ich durchaus ein Destillat, welches, beim Zusatze von Wasser und beim Verbrennen mehrerer Proben, wie reiner Weingeist sich verhielt, und ein Residuum, welches nicht viel Anderes, als Chlorcalcium zu enthalten schien. Dieser Rückstand wurde inmittelst etwas rothfahl mit Wasser; und obwohl die Flüssigkeit vor der Destillation so gut als gar keine Wirkung auf Lackmuspapier geäussert hatte, so reagirte dieser Rückstand dennoch stark sauer; überdiess besass er etwas Geruch nach dem sogenannten schweren Salzäther.

In Folge dessen scheint (bei Anwendung weingeistiger Auflösungen) ein Theil des Chlors, welcher nicht dazu dient, das Mercaptum auf das Gold überzuführen, an den Alkohol zu treten. Bei einer nähern Untersuchung über das Verhalten des Mercaptans zum Jodin (§. 14), oder auch blos über das Verhalten des Mercaptans zu einer wässerigen Lösung von Gold-

chlorid, unter passenden Umständen, hoffe ich Kunde zu erlangen von dem Mercaptum im freien Zustande.

§. 22.

Zur etwas nähern Aufklärung über das Verhalten weingeistiger Lösungen von Goldchlorid und Mercaptan gegeneinander will ich doch noch folgendes anführen: Gleich nach dem Zugiessen der Chloridauflösung ist der Niederschlag von bräunlicher Farbe, und bei einem gewissen Verhältniss behält auch die Flüssigkeit eine Zeitlang eine gelbliche Färbung; nachdem aber beide gut zusammengeschüttelt worden, und bei Anwendung von nicht zu starken Auflösungen, verschwindet die Farbe ziemlich rasch, so lange noch ein Ueberschuss von Mercaptan vorhanden ist. Das Gold wird so vollständig ausgefällt, selbst in ausserordentlich verdünnten Auflösungen, dass der Schwefelwasserstoff durchaus gar nichts und das Abdampfen nur höchst unbedeutende Mengen davon zu erkennen geben. Hatte man den Niederschlag abgeschieden, der so lange erhalten worden, bis die Mercaptanlösung beinah ausgefällt war, und fuhr man nun fort mit dem Zusetzen der Chlorid-Auflösung, bis die Flüssigkeit eine 6 bis 8 Stunden lang andauernde schwache gelbliche Färbung angenommen hatte und sogar auch dann, wenn jene Farbe bereits verschwunden war, noch Gold verrieth durch Schwefelwasserstoff: so erscheint der erhaltene Niederschlag in der Flüssigkeit von schwachgraulicher Farbe, ist von minder voluminösem, mehr pulverigem Ansehen, als der zuvor erhaltene, und nimmt, selbst nach sorgfältigem Auswaschen mit Spiritus, eine grünlichgraue Färbung an. Setzt man hierauf eine grosse Quantität von Wasser zu der abgegossenen sauren Flüssigkeit hinzu: so wird ein weisser, voluminöser Niederschlag in reichlicher Menge erhalten, der, nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, beim Trocknen an der Luft, eine schwache gelbliche Färbung annimmt.

Dieser Körper nimmt eine bräunlichgelbe Färbung in weit niedrigerer Wärme an, als zur Veränderung des reinen Goldmercaptids erforderlich ist. Selbst beim Kochen mit Wasser wird er gelblich, und beim Kochen mit einer starken Kalilauge ziemlich schnell schwarz. Der trockenen Destillation in stä-

gender Hitze unterworfen, geht die Farbe vom Bräunlich-Gelben ins Schwarzbraune über, und man erhält eine rothbraune Flüssigkeit, die einen starken Geruch nach Chlorschwefel besitzt, auf Wasser ein Oel absetzt, und dieses Wasser zugleich stark säuert. Erst beim Glühen in freier Luft erhält der Rückstand das Ansehen des Goldes. — Auch weingeistige Kali-Lösung fällt aus jener Flüssigkeit einen Körper, der mindestens ebenso aussieht, wie der mit Wasser erhaltene. —

Die Frage, welche ich bis jetzt noch nicht zu lösen vermocht habe, ist nun die: ob dieser an Chlor reiche Niederschlag blos eine Verbindung von Goldmercaptid und Goldchlorid sei, oder eine Verbindung von Gold mit einem chlorhaltigen Stoffe, der durch die Wirkung des erwähnten Chlorüberschusses auf einen Theil des Mercaptans erzeugt worden. Dass hier etwas von einer solchen Verbindung entstehe, wird man beinahe zu glauben versucht beim Auswaschen des Mercaptids, insofern dieses nämlich bedeutend länger fortgesetzt werden muss, als gewöhnlich, wo es blos darauf ankömmt, anhangende Salzsäure fortzuschaffen, und nachmals auch die saure Reaction unterzeiten aufs Neue zum Vorscheine kommt bei Anwendung von warmem Weingeist, nachdem sie mit kaltem Spiritus bereits schon aufgehört hatte. — Fährt man von Anfang an fort, eine mässig starke weingeistige Auflösung von Goldchlorid zu einer Mercaptan-Lösung hinzuzusetzen, so verschwindet der zuerst erscheinende Niederschlag wieder; und giesst man die Mercaptan-Lösung in kleinen Portionen zur Lösung des Chlorides, so erhält man einen dunkelbraunen Niederschlag, der rasch wieder verschwindet, wenn man ihn umrührt in der Flüssigkeit.

Eine weingeistige Lösung von Kaliummercaptid, *zu* einer weingeistigen Auflösung von Goldchlorid gesetzt, giebt dieselbe Erscheinung. Bei Anwendung von wässerigen Auflösungen in gleicher Weise verhalten sich die Dinge ebenso, nur scheidet sich dabei noch ein wenig schwarzbrauner, klebriger Masse auf der Oberfläche aus, auch scheint ein schwacher Geruch nach Chlorschwefel dabei aufzutreten.

§. 23.

Da diese vorangeführten Verhältnisse befürchten liessen, das Goldmercaptid könne in jedem Zeitraume der Fällung eine Spur von Chlor enthalten, und da es natürlich für die Analysen von Wichtigkeit war, sichere Kunde davon zu erlangen: so stellte ich einige Prüfungen mit zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Niederschlägen an, indem ich theils die Färbung ihrer Flammen beim Anzünden beobachtete, theils die Producte der trockenen Destillation untersuchte, und endlich (bei ein paar Portionen, in welchen ganz besonders Chlor befürchtet werden konnte) das genau mit kohlensaurem Natron gemengte Pulver unter einer Lage dieses Salzes durchglühete, auslaugte, mit schwacher Salpetersäure übersättigte, und salpetersaures Silberoxyd zusetzte. Nur bei gegen das Ende erhaltenen Niederschlägen konnte ich deutliche, jedoch nur sehr schwache Spuren von Chlor wahrnehmen, wenn vollständig ausgewaschen worden war. Sobald die abgegossene Flüssigkeit aber anfängt deutliche Spuren von Gold durch Schwefelwasserstoff zu verrathen, so fängt auch der Chlorgehalt an im Niederschlage von Bedeutung zu werden. — Bei Niederschlägen, welche nicht vollständig ausgewaschen worden waren, habe ich mehrmals beim Entzünden derselben durch eine starke Einmengung von Grün in der Flammenfarbe dès Chlors gespüret, ungeachtet diese Niederschläge besonders stark getrocknet worden waren.

Platinmercaptid.

§. 24.

Dargestellt durch Hinzufügung von weingeistiger, frisch bereiteter Auflösung des Platinchlorids zu einer ebenfalls weingeistigen Mercaptan-Lösung, mit der Vorsicht, dass man die Mischung so lange stehen lässt, bis die Fällung vollendet ist, erhält man es als lichtgelben, schlammaftigen Körper; auch nach dem Auswaschen mit Spiritus und nach dem Trocknen besitzt es dieselbe Farbe, und ist eine lose, nicht, wie das Goldmercaptid, erhärtete Masse. Es verträgt eine der Glühhitze ziemlich nahekommende Temperatur; dann erst beginnt es seine

Farbe zu ändern, indem sie in Schwarz übergeht. Bei der trockenen Destillation giebt es nun eine Flüssigkeit, welche einen andern Geruch besitzt, als das Destillat vom Goldmercaptid, und dünnflüssiger und flüchtiger ist, als dieses. Die schwärzliche Masse zeigt, bei ein wenig verstärkter Hitze, deutliche Feuerentwicklung, und behält auch nachher eine schwarze Farbe, bis sie anhaltend in freier Luft durchgeglühet worden. Sie stösst dabei einen Geruch nach schwefeliger Säure aus, verliert bedeutend an Gewicht und besteht zuletzt aus reinem Platin. — Es war also hier zuerst Schwefelplatin erzeugt worden. — Es besteht aus gleichen Atomen Platin und Mercaptan.

Kaliummercaptid.

§. 25.

Dieses bildet sich, wie schon berührt (§. 4), wenn das Metall mit Mercaptan zusammenkommt, und wenn dieses rein ist, so scheidet sich dabei nur Wasserstoffgas aus (vgl. §. 11). Man kann in kurzer Zeit eine bedeutende Menge von Kalium in diesen Körper umwandeln. Es ist bei dieser Darstellungsweise natürlich am besten, das Mercaptan im Ueberschuss anzuwenden, und nach vollendeter Wirkung das übrige durch Erwärmung abzutreiben.

Man erhält das Mercaptid in dieser Weise als eine farblose, körnige Masse, ohne sonderlichen Glanz. Es kann in diesem Zustand, in einer Glasröhre, ohne Veränderung, weit über 100° erhitzt werden. Es löst sich schnell und reichlich im Wasser auf, minder schnell und minder reichlich in starkem Weingeist. Die Auflösungen wirken stark alkalisch, selbst auf Curcumapapier *). Eine mässig starke weingeistige Auflösung kann beinahe bis zum Kochen erhitzt werden, ohne aufzuhören, den reinen citrongelben Niederschlag mit Bleizucker zu geben. Die wässerige Flüssigkeit verträgt wohl ebenfalls etwas Erwärmung, ohne aufzuhören, den gelben Niederschlag mit salpetersaurem Bleioxyde zu geben; bald aber wird sie indess dergestalt verändert, dass die Bleilösungen weiss gefällt werden.

*) Die alkalische Reaction ist hier sicher ebenso wesentlich, wie bei den auflöslichen Sulphureten und beim Cyankalium.

Eine weingeistige Auflösung gab, in einem Uhrglase der Luft ausgesetzt, einige kleine Krystalle; aber eine wässerige Auflösung derselben fällte die Bleisalze ebenfalls weiss und gab mit Quecksilberchlorid einen ziegelfarbigen Niederschlag. Salzsäure und Schwefelsäure (letztere selbst in verdünntem Zustande) wirken heftig und unter Brausen auf das feste Mercaptid, und wenigstens die mit Salzsäure erhaltene Auflösung bleibt klar nach dem Erhitzen. Wird das trockene Kaliummercaptid steigender Hitze in einer Glasröhre ausgesetzt, so nimmt es, unter Schmelzung und Ausstossung von Dämpfen, eine schwarze Farbe an, und nach dem Glühen giebt es mit Wasser eine Auflösung von Schwefelkalium, während eine kohlige Masse in grosser Menge zurückbleibt.

§. 26.

Von anderen Mercaptiden habe ich nur noch wenig bereitet.

Das *Natriummercaptid* bildet sich unter denselben Umständen, wie das Kaliummercaptid. Es hat dasselbe Ansehen, löst sich leicht in Wasser, reagirt stark alkalisch, und verhält sich gewiss im Uebrigen wie das Kaliummercaptid. Das Natrium wirkt nur wenig schwächer auf das Mercaptan, als das Kalium.

Das *Bleimercaptid* ist der oft erwähnte gelbe Körper, welcher sich ausscheidet, wenn weingeistige Bleizucker-Lösung zu einer Auflösung von Mercaptan gesetzt wird; in einem Ueberschusse des Fällungsmittels ist es löslich. Bei Anwendung sehr verdünnter Auflösungen kommt es nur in sehr geringer Menge und mit beinahe weisser Farbe zum Vorschein. Nur das aus einer weingeistigen Auflösung erhaltene ist wirklich krystallinisch; stets aber ist es minder deutlich krystallisirt, wenn das Mercaptan rein war, als wenn es eine gewisse Menge Thialäther enthielt, so dass letzterer folglich ebenso auflösend zu wirken scheint auf dieses Mercaptid, wie auf das des Quecksilbers. Deutlich krystallisirt erhält man es, wenn bei Anwendung von Thialäther-haltigem Mercaptan nur ein so starker Ueberschuss von Bleizucker zugesetzt wird, dass die Wiederauflösung etwas vorschreitet, ohne jedoch vollständig zu werden.

III.

Neue vegetabilische Grundstoffe,

zusammengestellt

von

F. W. Schweigger-Seidel.

(Fortsetzung von S. 170.)

II) *Aesculinsäure, neue Säure im Saponin.*

In der Sitzung der Pariser Akademie vom 17. Febr. wurde folgende von Herrn Edmund Frémy übersandte Note vorgelesen:

„*Das Saponin* ist nicht, wie man geglaubt, ein unmittelbares Princip; man kann jederzeit daraus eine Säure ausziehen, die ich *Aesculinsäure (acide esculique)* genannt habe, und deren Verbindungen mit Basen alle Eigenschaften des Saponins wieder hervorrufen. Diese Säure besitzt im reinen Zustande folgende Eigenschaften:

„Sie ist fast ganz geschmacklos; kaum löslich im Wasser; leicht löslich im Alkohol; unlöslich im Aether; schmilzt erst im Moment ihrer Zersetzung; erzeugt bei der trockenen Destillation kein bestimmtes Product; wird von Salpetersäure unter Entwickelung salpetriger Säure in ein gelbes Harz umgewandelt; erleidet keinen Verlust von Wasser bei ihrer Vereinigung mit Basen. Ihre Zusammensetzung ist in 100 Theilen:

H = 8,352
C = 57,260
O = 34,388

und die Atomverbindung = C_{52} H_{92} O_{24}. Ihre Verbindungen mit Basen sind zersetzbar durch Kohlensäure.“

„Die einzigen löslichen Aesculate sind die des Kali, des Natrons und des Ammoniaks. Diese Salze krystallisiren nicht aus wässerigen Lösungen; sie gelatiniren nur. Aus Lösungen in einem Gemenge von 1 Th. Wasser mit 2 Th. Alkohol von

40° krystallisiren sie aber in schönen muschelglänzenden Blättchen. — Die Aesculate von Baryt, Strontian, Kalk, Blei, Kupfer u. s. w. sind unlöslich im Wasser; alle aber lösen sich im wässerigen Alkohol, und einige krystallisiren sogar aus diesen Lösungen; im Alkohol von 40° sind sie aber sämmtlich unlöslich."

„Alle diese Salze bestehen aus 1 At. Base und 2 At. Säure. Es ist ungemein schwierig, durch Wechselzerlegung neutrale Aesculate zu bilden; fast jederzeit enthalten sie einen Ueberschuss von Säure."

„Das gelbe Harz, in welches die Aesculinsäure durch erhitzte Salpetersäure umgewandelt wird, enthält dieselbe Quantität von Kohle und Wasserstoff, wie die Säure, nur Sauerstoff findet sich in grösseren Verhältnissmengen darin." (*L'Institut* II. ann. No. 41. d. 22. Febr. 1834 S. 61 — 62.)

III) Viscin, neuer Grundstoff im Vogelleim und in einigen Pflanzen-Excreten.

In den *Mémoires de la Soc. de Phys. et d'Histoire nat. de Genève* T. VI. P. 1 und daraus in der *Biblioth. univ.* Septbr. 1833. T. III. S. 19 — 25 (vgl. auch *L'Institut* II. ann. No. 38. S. 11 — 12) hat Herr Macaire folgende Nachrichten über diesen interessanten neuen Grundstoff mitgetheilt:

„Herr Professor De Candolle übergab mir zum Analysiren eine gewisse Menge einer eigenthümlichen Substanz, welche aus dem Fruchtboden und aus der Blumenhülle der *Atractylis gummifera*, einer in Sicilien wachsenden Pflanze aus der Familie der *Composita Cynarocephala*, ausschwitzt."

„Diese Substanz erscheint in Form kleiner abgerundeter Massen, welche eine Art von Weichheit und halber Elasticität besitzt, wie diejenige, welche man fossiles Caoutchouc genannt hat, von gelblichbrauner Farbe, schwachem, dem der Feigen ziemlich ähnlichem, Geruch und ohne Geschmack ist. Beim Zerschneiden giebt sie etwas nach, in der Weise elastischer Körper. Von fremden Körpern befreiet, ist sie halb durchsichtig und besitzt eine schwach röthlichgelbe Farbe. Sie ist leichter als Wasser, auf welchem sie schwimmt; im Alkohol von 36° sinkt sie aber zu Boden."

In der *Wärme* wird es weich, schmilzt dann und bläht sich ein wenig auf, bräunt sich schwach und bleibt dann, auch nach dem Erkalten, flüssig und haftet stark an den Fingern, wie starker Leim. Steigert man die Hitze, so brennt es mit schöner weisser Flamme, viel Rauch entwickelnd und mit ähnlichem Geruche wie verbranntes Oel. Bringt man diese Substanz in eine an einem Ende geschlossene kleine Glasröhre und erhitzt man, so zersetzt sie sich unter Sieden der Flüssigkeit und liefert ein flüssiges Product von dem Geruche verbrannter vegetabilischer Substanzen, welches blaues Lackmus-Papier röthet und, mit kaustischem Kalk oder Kali gemischt, keinen Ammoniak-Geruch entwickelt."

„Lange Zeit in *destillirtem Wasser* gelassen, bei einer Temperatur von 10 bis 15°, bleicht es und wird undurchsichtig, indem es ein wenig Wasser absorbirt, aber weder darin sich löst, noch selbst erweicht. Wird die Temperatur des Wassers bis zum Sieden erhöht, so erweicht sich die Substanz beträchtlich, bleibt durchscheinend, wird fadenziehend und sehr pechartig kleberig, löst sich aber auf keine Weise im Wasser."

„*Alkohol* von 40° löst kalt gar nichts, aber bis zum Sieden erhitzt ein wenig davon, welches indess beim Erkalten in weissen Wolken wieder niederfällt. Der *kochende Aether* ist das eigentliche Lösungsmittel derselben und die Substanz verschwindet darin gänzlich, jedoch setzt sich beim Abkühlen ein Theil davon wieder ab. Der Aether bleibt dann leicht gefärbt und lässt beim Verdunsten eine durchsichtige, etwas grünlichgelbe, ungemein kleberigzähe und von den Fingern kaum wieder loszumachende Substanz zurück."

„Vom *Terpenthinöle* wird sie, mit Hülfe von Wärme, gänzlich aufgelöst und dabei sehr kleberigzähe (*viscide*). Beim Verdampfen bleibt eine gelbliche, durchscheinende, sehr klebende (*très-glutineuse*), in der Wärme flüssige, beim Abkühlen sich verdickende, und dann einen durchscheinenden, an den Fingern klebenden (*gluant*) Firniss bildende Substanz zurück. Siedender Alkohol löst allen Terpenthin aus dieser Verbindung auf, und die leimige Substanz kommt in zusammengeklebten, halb durchsichtigen, sehr zähen Massen, mit allen seinen früheren Eigenschaften wieder zum Vorschein. Selbst sehr lange Zeit

der freien Luft überlassen, bleibt sie unverändert, und trocknet auf keine Weise aus.“

„*Fette Oel* löst nichts davon auf, selbst nicht durch Wärme unterstützt.“

„Eben so unlöslich ist diese Substanz in siedender *Essigsäure*.“

„Vom *kaustischen Kali* wird sie, unter schwacher Färbung, aufgelöst.“

„*Schwefelsäure* färbt sich, kalt damit digerirt, langsam braun; unter Mitwirkung von Wärme geht die Auflösung rasch von Statten und die Lösung wird ganz schwarz. Künstlicher Gerbestoff bildet sich nicht dabei; eine reichliche Menge von Kohle setzt sich daraus ab.“

„*Salpetersäure* färbt sich beim Erhitzen mit dieser Substanz gelb, indem sie sich auflöst. Nach Verdampfung zur Trockene bleibt eine gelblichweisse, nicht bittere, keine Oxalsäure enthaltende, in kaustischem Kali lösliche und dasselbe stark rothfärbende, leicht entzündliche und lebhaft, nach Art des Zunderschwammes, brennende Substanz zurück.“

„Mittelst braunen Kupferoxydes analysirt, hat diese Substanz keinen Stickstoff in ihrer Zusammensetzung dargeboten und überhaupt folgende Resultate geliefert.

Kohlenstoff	75,6	entsprechend	Kohlenstoff	75,6
Wasserstoff	9,2		Wasserbestandtheile	17,2
Sauerstoff	15,2		Ueberschüssigem Wasserstoff	7,2
	100,0			100,0

„Diese Zusammensetzung nähert diese von der *Atractylis gummifera* ausgesonderte Substanz sehr den Harzen und dem Wachse, mit denen sie ohne Zweifel grosse Analogien darbietet, vorzüglich was die Verbrennungs-Erscheinungen anlangt. Anderseits unterscheidet sie sich aber merklich von den Harzen durch ihr zähkleberiges Wesen (*viscidité*), und ihre Unauflöslichkeit im Alkohol, und noch mehr weicht sie ab vom Wachse durch eine grosse Anzahl charakteristischer Eigenschaften, besonders durch ihre Unauflöslichkeit im Oele; sie scheint demnach einen neuen unmittelbaren Grundstoff des Pflanzenreiches zu bilden.“

„Die merkwürdige Zähkleberigkeit dieser Substanz und

die Bekanntschaft mit dem Gebrauche, den man in Sicilien zur Bereitung einer Art von Vogelleim, bekannt unter dem Namen Vischio aus Mistelbeeren, davon macht, brachten mich auf den Gedanken, zu untersuchen, ob der gewöhnliche, einheimische Vogelleim nicht vielleicht von ähnlicher chemischen Natur sei. Ich wollte vorläufig mich überzeugen, ob die Frucht der weissen Mistel, welche eine der von mir untersuchten Substanz sehr ähnliche Materie zu enthalten schien, dieselben Eigenschaften besitze. Aber die in dieser Frucht enthaltene Materie trocknet, obwohl sie ebenfalls sehr zähklebrig ist, an der Luft vollständig aus, wird fest und brüchig, ist unlöslich im Alkohol, Aether, Terpenthinöl, bildet beim Sieden mit Salpetersäure eine weisse, im Wasser lösliche und reichlich durch Kalkwasser fällbare Substanz, d. h. Oxalsäure, wird endlich weiss in kaltem Wasser und erweicht sich, löst bei nachheriger Erwärmung sich reichlich darin auf und macht es sehr zähklebrig, und diese Flüssigkeit fällt dann salpetersaures Quecksilberoxyd und Kieselkali-Flüssigkeit. Man musste demnach schliessen, dass die Mistelfrucht nur Gummi oder Schleim enthalte.“ . . .

„Es blieb mir daher noch übrig, den künstlichen Vogelleim des Handels zu prüfen. Diese Substanz, welche bereits Gegenstand einiger Untersuchungen des Herrn Bouillon-Lagrange gewesen, erscheint in Form eines grünlichen oder bräunlich grünen Teiges von herbem (*aigre*) Geschmack, ist sehr fadenziehend und zäh (*tenace*), sehr schwer auszutrocknen an der Luft, schmelzbar am Feuer und sich dabei aufblähend, hierauf mit weisser Flamme verbrennlich. Indess ist sie keine einfache Substanz; leicht lassen sich mehrere Bestandtheile daraus abscheiden. In kochendem Wasser erweicht sie und ein kleiner Theil davon löst sich auf, das Wasser wird sauer (Essigsäure) und giebt Niederschläge mit salpetersaurem Quecksilber und Kieselkali-Flüssigkeit, was die Gegenwart von Schleim anzeigt. Fettes Oel trennt eine gewisse Quantität von Blattgrün *) (*chromule verte*), das ihm seine Farbe mittheilt. Der Einwirkung kochenden Aethers

*) Nicht das sogenannte Chlorophyll, sondern der Farbestoff in demselben, über welchen Herr Macaire früher einige Versuche angestellt hat (vgl. *Jahrb. d. Ch. u. Ph.* XIV.).

unterscheiden, bleibt ein sehr grosser Theil davon ungelöst zurück. Es bleibt eine weisse Materie, welche löslich in Wasser, Gummi oder Schleim, und sonach leicht trennbar ist von Sande und von andern fremdartigen Beimengungen. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten eine schwach grünlich gefärbte, pechartig klebende (Substanz), ihren charakteristischen Eigenschaften nach, die ich geprüft, von der *Atractylis gummifera* herrührenden Substanz durchaus ähnliche Materie. Das Terpenthinöl wirkt wie der Aether, löst die pechige Materie, unter Abscheidung der fremden Körper, sämmtlich auf, und die Verbindung von Terpenthin mit dieser Substanz, welche nach der Verdampfung zurückbleibt, ist derjenigen, welche man aus der Substanz der *Atractylis* erhält, durchaus ähnlich. Alkohol entzieht in gleicher Weise den Terpenthin und den grünen Chromül (Blattgrün), und hinterlässt die pechartig klebende Materie im reinen Zustande, so dass man sie mit der, in gleicher Weise aus der *Atractylis* erhaltenen, verwechseln könnte.

„Diese pechige Materie, welche dem Vogelleim seine besonderen Eigenschaften verleiht, und die man rein im reinen Zustand aus der Blumenhülle der *Atractylis gummifera* ausgeschwitzt findet, ist es, welche mir, vermöge ihrer charakteristischen Eigenschaften, einen neuen unmittelbaren vegetabilischen Grundstoff auszumachen scheint, für den ich den Namen *Viscin* vorschlage. Seine chemischen Charaktere würden demnach sein: Unlöslichkeit im Wasser und fetten Oelen, sehr geringe Löslichkeit im Alkohol, reichliche Löslichkeit im Aether und im Terpenthinöl, und eine elementare Zusammensetzung, welche der der Harze ziemlich nahe steht. Sein unterscheidendes physisches Kennzeichen besteht in seiner pechigen und zähklebrigen Eigenschaft, die es im höchsten Grade besitzt."

„Der künstliche Vogelleim ist demnach eine Verbindung von Viscin, Schleim, Essigsäure in geringer Menge, von grünem Chromül und einigen fremden Körpern, als Sand u. s. w."

„Da die Bereitung des Vogelleims sehr eigenthümlich ist, so glaubte ich auch das Verfahren, welches man dabei beobachtet, wiederholen und prüfen zu müssen. Ich nahm zu dem Ende Zweige der Stechpalme (*Ilex aquifolium*), entfernte sorgfältig die äussere Rinde und trennte dann die innere Schaale, schnitt

diese in kleine Stückchen und liess sie sechs Stunden hindurch mit einer hinlänglichen Wassermenge kochen; die Schaale hatte sich ein wenig erweicht, und das Wasser hatte nur eine kleine Menge Schleim aufgelöst. Nach hinlänglichem Abtropfen grub ich sie ein und liess sie drei Wochen lang in einem verschlossenen Gefäss unter der Erde. Nach Verlauf dieser Zeit hatte die Schaale zwar ihre Form behalten, durch Fingerdruck liess sie jetzt aber sehr leicht in eine Pulpe sich verwandeln. Sie wurde nun in einem Marmor-Mörser stark zerstossen und so in eine Art grünen und durchsichtigen Teiges verwandelt, der, zwischen den Fingern geknetet, theilweis an dieselben sich anhängte, wie der Vogelleim, und schon viel Viscin zu enthalten schien. Er besass den eigenthümlichen Geruch des Vogelleims, war aber nicht ganz so pechartig klebend (*poisseuse*). Wasser zog viel Schleim aus, Alkohol viel grünes Chromul und etwas Viscin, Aether und Terpenthinöl eine ansehnliche Menge von Viscin; letztere liessen indess noch viel Schleim und Faserstoff zurück. Nachdem die Masse gehörig zerstampft und angefeuchtet worden, wurde sie neuerdings der Gährung unterworfen und so nach und nach in eine dem käuflichen ganz ähnliche Art von Vogelleim verwandelt; und war dieselbe, mit mehr Sorgfalt bereitet, auch reiner, und enthielt weder Sand, noch andere fremde Körper.“

„Die Schaale der Mistel (*viscum album*) gab, in gleicher Weise bereitet, ganz übereinstimmende Resultate.“

„Um mich zu überzeugen, ob das Viscin bereits fertig gebildet vorhanden sei in der Rinde dieser Vegetabilien, habe ich sie nach einander mit Aether, Alkohol und Terpenthinöl behandelt, und dadurch wirklich eine kleine Menge dieser Substanz, mit vielem grünen Chromul gemengt, erhalten. Es ist demnach in geringer Menge schon vor der Gährung vorhanden; diese scheint aber den ganzen Schleim und selbst einen Theil der Holzfaser in diese eigenthümliche Substanz zu verwandeln, und das grüne Chromul ist der einzige Bestandtheil der Rinde, welcher seine Eigenschaften bewahrt und seine Natur nicht ändert.“

IV) *Apyrin, vermeintlich neuer Grundstoff in Cocosnüssen.*

Dieser durch sein Verhalten (wenn nicht vielleicht ein oft schon vorgekommener Irrthum, mit organischen Stoffen verbundene erdige Salze für eigenthümliche organische Prinzipe zu nehmen, auch hier wieder obwaltet) sehr merkwürdige und von allen verwandten organischen Substanzen auffallend verschiedene, vermeintlich neue unmittelbare Grundstoff des Pflanzenreichs ist neuerdings von dem bekannten italienischen Chemiker, Herrn B. Bizio, in den Mandeln von *Cocos lapidea* Gärtn. entdeckt worden, nachdem er von demselben Chemiker bereits früherhin auch in den Nüssen von *Cocos nucifera* angetroffen worden, aber in zu geringer Menge, um ihn genauer untersuchen zu können. Aus den Nüssen von *Cocos lapidea* lässt er sich hingegen unmittelbar, schon mit kaltem Wasser, ausziehen; besser sei indessen folgendes Verfahren.

Darstellung. — 500 Gramme von der innern Substanz dieser Nüsse lässt man 10 bis 12 Stunden in 2 Litres destillirten Wassers, denen 47 Grm. concentrirter Salzsäure oder Essigsäure von 1,07 zugesetzt worden, unter öfterem Umrühren, maceriren; nach dieser Zeit wird noch eben so viel Wasser hinzugesetzt, nach wiederholter 12stündiger Maceration endlich durchgeseiht und ausgepresst, und nun von Neuem so oft destillirtes Wasser zum Rückstande gefügt, bis es nach mehrstündiger Maceration beim Auspressen säurefrei erscheint. Aus dem ersten, gesondert filtrirten Auszuge fällt man das *Apyrin* sodann durch Ammoniak, wäscht es auf dem Filter mit vielem Wasser aus und trocknet es in gelinder Wärme.

Eigenschaften. — Es ist weiss, dem Stärkmehl ziemlich ähnlich, aber viel leichter, geruchlos, anfangs ohne, in der Folge von etwas stechendem Geschmack, schwerer als Wasser, weder sauer, noch alkalisch, reagirt weder auf Lackmus, noch auf Veilchentinctur und löst sich in ungefähr 600 Theilen kalten Wassers. — Die merkwürdigste Eigenschaft indess, die, so viel wir wissen, bei organischen Substanzen noch nie vorgekommen ist, sondern nur bei einigen Erden und mehreren Salzverbindungen derselben eine bekannte Erscheinung ist, besteht darin, dass dieser neue Stoff löslicher ist im kalten als im heissen Wasser. Die in der Kälte bereitete klare wässerige

Lösung wird nämlich beim Erhitzen milchtrübe und das *Apyrin* fällt dann wieder daraus nieder. Von dieser charakteristischen Eigenschaft, die sich auch beim Hydrat und bei den meisten Salzen, mit Ausnahme des weinsteinsauren, wiederfindet, hat Herr Bizio, wie es scheint, wohl auch den Namen hergeleitet.

Der Wirkung des Feuers ausgesetzt, erweicht das *Apyrin* übrigens weder, noch schwillt es auf, noch schmilzt es; es entwickelt meist wie verbrennender Hanf riechende Dämpfe und hinterlässt eine der seinigen ähnliche Kohle. Herr Bizio hat die Ueberzeugung sich nicht verschafft, ob auch stickstoffhaltige Producte dabei erzeugt werden.

Aus seinen Lösungen in Säuren wird das *Apyrin* als Hydrat gefällt, welches im kalten Wasser, wie oben angeführt, ungleich löslicher ist als das wasserleere. Die wässerige Lösung giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen leichten weissen klebrigen Niederschlag; salpetersaures Quecksilberoxydul wird schmutzig weiss und das Oxyd citrongelb gefällt. In der Quecksilberchloridlösung entsteht binnen 24 Stunden keine Fällung, sondern erst nach 5 bis 6 Tagen ein flockiger Niederschlag, wenn man nämlich die Mischung auf 5 bis 6° R. über 0 erwärmt. Jodtinctur erzeugt einen dunkeln klebrigen Niederschlag, der sich in der Flüssigkeit wieder auflöst. Das feste Hydrat wird vom Joddampf innerhalb 10 Stunden nur ockergelb gefärbt, und wird dabei zugleich etwas sauer und löslicher im Wasser. Galläpfelaufguss trübt die Apyrinlösung anfangs nicht; erst nach Verlauf einiger Tage bildet sich ein weisser Niederschlag.

Salze. — Das *Apyrin* besitzt, gleich den Alkaloiden, viel Verwandtschaft gegen die Säuren; aber die in der Kälte klaren Lösungen trüben sich, wie bereits hervorgehoben, fast sämmtlich beim Erwärmen. So ist die kalte Lösung dieser Substanz in *Essigsäure* von 1,03 z. B. klar und ungefärbt; sobald aber die Temperatur kaum um einige Grade erhöht wird, so trübt sich die Flüssigkeit und dieser Zustand steigt mit der Hitze bis zum Sieden. Der reichliche Niederschlag ist weiss von Farbe; er besteht aus mit *Essigsäure gesättigtem Apyrin*. Beim Erkühlen der Flüssigkeit löst sich der Niederschlag wieder auf, so dass man, um das *essigsaure Apyrin* zu erhalten, nur nöthig hat, die essigsaure Apyrinlösung bis zum Sieden zu erhitzen,

und den Niederschlag auf dem Filter mit siedendem destillirten Wasser zu waschen. In dieser Weise erhält man dieses Salz in sehr kleinen Krystallen, deren Lösung im kalten Wasser sich genau so verhält, wie eben angeführt. — Die *Weinsteinsäure* löst eine viel grössere Menge von Apyrin auf; die erhitzte Lösung trübt sich zwar nicht, setzt aber nichts desto weniger alsbald kleine krystallinische Theilchen ab, welche sich zu kleinen durchsichtigen tetraëdrischen Prismen vereinigen, welche meist in ähnliche Spitzen auslaufen. Je mehr die Temperatur stufenweise steigt, desto regelmässiger ist die Krystallisation des Salzes. Das *weinsaure Apyrin* löst sich aber nicht wieder auf in der erkaltenden Flüssigkeit, wie das essigsaure Salz; der Geschmack ist dem des sauren weinsteinsauren Kali's analog, obwohl die Krystalle dem Anscheine nach neutral sind und das Lackmuspapier nicht röthen. Um ein in Wasser *löslicheres weinsaures Apyrinsalz* zu erhalten, muss man es durch Alkohol von 0,83 daraus niederschlagen. Dieses Salz löst sich wieder im Wasser auf. Ammoniak schlägt das Apyrin in eigenthümlichem Zustande daraus nieder, in kleinen Theilchen von grosser Tenacität und von grösserer Schwere als die aus den Lösungen in Essigsäure und in Salzsäure gefällten; dieses beweist, dass sie viel weniger Hydratwasser erhalten. Noch eine merkwürdige Thatsache müssen wir hinzufügen: das in jener Weise gefällte Apyrin giebt mit Essigsäure von der bezeichneten Stärke eine Flüssigkeit, welche viel grösserer Temperatur-Erhöhung zur Trübung und Fällung erfordert, als die gewöhnliche essigsaure Lösung, und der Niederschlag fängt bereits an sich in der Flüssigkeit wieder aufzulösen, wenn gleich dieselbe noch sehr heiss ist. — Die *Mineralsäuren* lösen ebenfalls das Apyrin auf. Bei Behandlung mit *Salpetersäure* vereinigt es sich damit auf der Stelle; nur muss man für Umschütteln sorgen, weil es viel leichter ist, als die Säure; hierbei erzeugt sich keine Gasentwickelung, und man kann das Apyrin in derselben Weise daraus niederschlagen, wie das weinsaure Salz, indem die Lösung die nämlichen Erscheinungen dabei darbietet, d. h. ohne sich zu trüben. — Mit concentrirter *Schwefelsäure* verbindet sich das Apyrin nur schwierig, leicht aber mit verdünnter.

Das Studium der Verbindungen des Apyrins mit den ande-

gen Säuren soll Gegenstand einer besonderen Arbeit werden. Noch wünschenswerther wäre indess eine Elementar-Analyse, welche auf ein Mal alle Zweifel beseitigen würde. Denn in der That, wir können nicht umhin, nachfolgende Schlussnote der Redactoren des *Journ. de Chim. méd.* (IX. ann. Octbr. 1833 S. 505—509), worin diese Untersuchungen, auszugsweise aus dem Italienischen übersetzt, mitgetheilt wurden, von ganzer Seele zu unterschreiben: „Wir publiciren diese Resultate, ohne sie zu verbürgen; es würde interessant sein, dieselben bestätigt zu sehen. Vielleicht ist einer unserer Correspondenten im Stande, diess zu unternehmen."

Schlüsslich wollen wir noch die Resultate von Bizio's Analyse der bezeichneten Cocosnüsse hier anfügen:

Fettes Oel	78,250
Zymom	4,500
Schleim	4,150
Krystallisirtes Gycyrrhin	1,275
Gelbfärbendes Princip	0,750
Apyrin	0,995
In Säuren, Alkalien und Wasser unlösliche Materie	0,200
Holzfaser	14,750
Verlust	0,130
	100,000

(Fortsetzung folgt.)

Metalle.

I.

Ueber die Verbindungen des Bleies mit Jod,

von

Denot, Eleven der Pharmacie.

(*Journ. de pharm. Janv. 1834.*)

Die Salzbilder nehmen bekanntlich eine hohe Stelle auf der electro-negativen Seite der electrochemischen Reihenfolge der Körper ein. Unter den Salzen, welche durch ihre Verbindungen mit den Metallen entstehen, besitzen einige noch eine beträchtliche electro-negative Kraft; sie lassen sich selbst mit den Basen verbinden. Man bemerkt jedoch, dass sie sich stets mit dem Oxyd verbinden, dessen Metall schon das electro-positive Element des Holoidsalzes ist. Von dieser Classe von Körpern sind die basischen Chlor- und Fluorverbindungen die bekanntesten; in ihrer Zusammensetzung verhält sich das Metall des Oxydes zu demjenigen des Holoidsalzes wie 1, 2, 3, 7 zu 1. Das Resultat meiner Untersuchungen beweist, dass es ähnliche Verbindungen zwischen Jodblei und Bleioxyd giebt, und zwar verhält sich darin das Bleioxyd zum Jodblei wie 1, 2, 5 : 1.

Ehe ich meine Untersuchungen auseinandersetze, sei es mir vergönnt, noch folgendes über den Stand der Frage zu sagen:

Als Courtois das Jod entdeckt hatte, fanden die Chemiker, die dessen Eigenschaften studirt, eine Verbindung desselben mit Blei. Sie bereiteten diese sowohl auf directem Wege, als auch

durch Behandlung einer Auflösung eines Bleisalzes mit einem alkalischen Jodür. Dieses Bleijodür fand bald eine Anwendung in der Medizin, und seine Bereitung gab Veranlassung zur Entdeckung verschiedener merkwürdiger Eigenschaften. Berthemot fand, dass es in siedendem Wasser löslich ist, und zwar bestimmte er die Auflöslichkeit desselben zu $^1/_{196}$ *). Vier Jahre später machte Caventou dieselbe Entdeckung, und zeigte ferner, dass, wenn man das Bleijodür, welches aus einem basisch-essigsauren Salze niedergeschlagen werden, noch weiter mit siedendem Wasser behandelt, dasselbe sich endlich in ein weissliches unlösliches Pulver umwandelt, welches er für ein Unterbleijodür (*sous-iodure de plomb*) hielt.

Henry machte die Beobachtung, dass, wenn man Bleijodür mittelst essigsauren Bleies bereitet, durch allmäliges Giessen der verdünnten Auflösung in eine ebenfalls sehr verdünnte Auflösung von Kaliumjodür, gegen das Ende der Operation, ein Augenblick eintritt, bei welchem sich der Niederschlag in glänzenden krystallinischen Wellen ausscheidet. Er fand, dass dieses von dem Freiwerden der Säure abhängig sei, und zeigte dass man, durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zu den sehr verdünnten Auflösungen, ganz im Anfang, krystallisirtes Bleijodür darstellen kann. Derselbe machte auch die Bemerkung, dass der gelblichweisse, pulverförmige Niederschlag ein Unterjodür enthalten müsste, was sich auch wirklich bestätigte, da er in demselben etwas mehr Blei als im neutralen Jodür fand.

Frémy machte ebenfalls die wichtige Bemerkung, dass das, durch salpetersaures Blei erhaltene, Jodür vollständig in siedendem Wasser löslich ist, wo hingegen das durch essigsaures Blei gefällte, eine beträchtliche Quantität eines unlöslichen gelblichweissen Pulvers zurücklässt.

Nachdem ich mich nun in genaue Kenntniss genannter Thatsachen gesetzt hatte, untersuchte ich die Erscheinungen

*) Polydore Boullay, in seiner Abhandlung über die Bijodüre, welche noch früher als die Arbeiten von Berthemot und Caventou erschien, spricht schon von der Löslichkeit in siedendem Wasser des durch Nitrat erhaltenen Bleijodürs, so wie von dessen Krystallisation, beim Erkalten der Flüssigkeit, in schönen, breiten, regelmässig hexagonalen, goldgelben : Schüppchen.

beim Fällen von Bleisalzen mit Kaliumjodür, und gelangte zu folgenden Resultaten:

1) Alle auflöslichen neutralen Bleisalze geben, wenn sie mit Kaliumjodür versetzt werden, einen schönen, orangefarbnen Niederschlag: das so erhaltene Bleijodür ist vollkommen in siedendem Wasser auflöslich. Sind die Flüssigkeiten stark verdünnt, und giesst man allmälig die Lösung des Bleisalzes in die des Kaliumjodürs, so erscheint nicht sogleich ein Niederschlag, bald aber entwickelt sich der Niederschlag in beinahe seidenartig glänzenden Wellen, welche sich oft in sehr voluminösen Schuppen absetzen.

2) Wird statt eines neutralen essigsauren Bleies ein etwas basisches Salz, das noch auf Lakmus reagirt*) angewendet, und setzt man dazu nach und nach die Kaliumjodürlösung, und fractionirt die Niederschläge, so wird man finden, dass die ersten schwach citronfarbig und in siedendem Wasser unlöslich sind; bald vermehrt sich aber die saure Reaction, die Farbe des Niederschlags wird immer dunkler und er gleicht am Ende ganz demjenigen, den man durch die neutralen Salze erhält; er löst sich vollständig in siedendem Wasser. Ist dann alles Bleisalz zersetzt, so zeigt sich keine saure Reaction mehr.

3) Wenn man drittel-essigsaures Bleioxyd durch einen Ueberschuss von Kaliumjodür fällt, so erhält man einen schwach zeisiggelben Niederschlag, welcher in siedendem Wasser vollständig unlöslich ist.

Alle diese Producte lassen sich also, nach ihrer Auflöslichkeit in siedendem Wasser, in zwei Klassen abtheilen: die einen sind löslich und krystallisirbar, die andern unlöslich und pulverförmig.

Ich untersuchte zuvörderst das krystallisirte Jodür auf folgende Weise. Das Bleijodür wurde in 40 Theile Wasser, welches bis gegen den Siedepunkt erhitzt war, eingerührt; dann setzte ich salpetersaures Silber dazu, bis kein Niederschlag mehr erfolgte. Das Silberjodür wurde auf ein Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet, und aus ihm die Menge des Jods berechnet. Das Waschwasser wurde zur durchgelaufenen Flüssigkeit gegossen, mit Kochsalzlösung behandelt, um den Ue-

*) Setzt man das neutrale essigsaure Blei einige Zeit der Luft aus, so geht es in diesen Zustand über, was ich später zeigen werde.

berschuss des salpetersauren Silbers zu entfernen, und dann Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet. Das gefällte Schwefelblei wurde gewaschen und getrocknet und das metallische Blei aus ihm berechnet.

Auf diese Art machte ich 3 Analysen. Die erste geschah mit krystallisirtem Jodür, das durch Behandlung des Niederschlags aus neutralem salpetersauren Salz mit siedendem Wasser erhalten wurde. Die zweite geschah mit demselben Jodür, aber aus neutralem essigsauren Salze dargestellt. Die dritte endlich geschah mit krystallisirtem Jodür, aus einem schwach basisch-essigsauren Salz erhalten.

Der Niederschlag liess eine ziemlich beträchtliche Quantität des weisslichen Pulvers zurück.

Folgendes sind die Resultate der Analyse, auf 2 Grammen des Körpers.

	No. 1.	No. 2.	No. 3.	Mittlere Zahl der 3 Analysen
Silberjodür	2,03	2,05	2,03	
Schwefelblei	1,08	1,01	1,06	
Jod . .	1,094	1,104	1,094	1,097
Blei . .	0,882	0,874	0,891	0,882
Zusammen	1,976	1,978	1,985	1,979

Die Formel (Pb J) giebt:

Jod	1,099
Blei	0,901
	2,000

Der Unterschied zwischen diesen Zahlen ist zu gering, als das ich mir denken könnte, dass er nicht von meinen Untersuchungen herrühre. Das krystallisirte Bleijodür ist also immer von derselben Beschaffenheit, und man sieht, dass es ein neutrales Jodür ist.

Wird es aus neutralen Salzen dargestellt, so bildet es ein dunkelorangefarbnes Pulver. Es löst sich dann in 1235 Thl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Die Essigsäure vermehrt diese Löslichkeit nicht (was gegen die Behauptung von Henry ist); daher lässt sich auch erklären, warum man, bei Zusatz von Essigsäure in verdünnte Auflösungen von neutralen Salzen, einen krystallinischen Niederschlag erhält. Es löst sich ferner in 125 Thl. siedendem Wasser.

Um diese Löslichkeit zu bestimmen, verfuhr ich folgendermassen. Ich kochte destillirtes Wasser mit einem Ueberschuss

von Bleijodür. Die Flüssigkeit wurde heiss in einen Glaskolben filtrirt und durch Abdampfen concentrirt, bis einige Kryställchen sich absetzten, welche durch Unterbrechen des Abdampfens augenblicklich sich vermehrten. Der Kolben wurde alsdann zugepfropft, bis er vollständig erkaltet; dann wurde er wieder geöffnet, gewogen, und nach 24stündigem Stillestehen die Flüssigkeit filtrirt, um das krystallisirte Jodür abzuscheiden. Letzteres wurde alsdann getrocknet und gewogen. Die abfiltrirte Flüssigkeit, deren Gewicht und Temperatur bestimmt worden, wurde durch salpetersaures Silber gefällt; der Niederschlag wurde gesammelt, getrocknet und gewogen, aus ihm das Jod, und daraus die Quantität Bleijodür berechnet. Nach diesen Angaben lässt sich die Löslichkeit wohl berechnen, sowohl bei der Temperatur, bei welcher der Versuch vorgenommen wird, als auch beim Siedepunkt. In der That findet man, dass das Bleijodür, welches man aus der Berechnung des Silbersalzes erhalten hat, die Löslichkeit bei der Temperatur, wo der Versuch vorgenommen worden, angiebt; dasselbe Jodür, wenn man es zur Quantität des zuerst erhaltenen krystallisirten hinzurechnet, giebt die Löslichkeit beim Siedepunkte an. Dieses anscheinend verwickelte Verfahren ist doch sehr einfach und leicht ausführbar. Ich halte es für genau, denn die Resultate dreier Versuche stimmten beinahe vollkommen überein.

Die Lösung des Bleijodürs ist vollkommen farblos, was der Behauptung von Berzelius widerspricht, der sie als gelb beschreibt. Durch das Erkalten krystallisirt das Jodür in glänzenden, sehr schönen goldgelben Schüppchen. Wird dieses Krystallisiren blos in einen Cylinderglase vorgenommen, so wird man, durch aufmerksames Beobachten, finden, dass diese Schüppchen, welche sich nach allen Richtungen hin bewegen, vollkommen regelmässige Sechsecke sind; sie sind aber so dünn und biegsam, dass, wenn sie sich berühren, sie sich aneinander anheften oder missgestaltet werden; haben sie sich abgesetzt, und rührt man die Flüssigkeit um, so bemerkt man nur noch Parcellen oder zusammengeklumpte Schüppchen, welche keine bestimmte Form zeigen. Legt man sie auf ein, auf Leinwand ausgebreitetes, Filterpapier, so setzt sich das Bleijodür sogleich fest. Nach dem Trocknen aber lässt es sich leicht in einem einzigen goldglänzenden Stücke abnehmen. Das so gesammelte

Jodür ist viel schöner, als wenn man es auf dem Filter austrocknen lässt, worauf es sich anhäufen kann.

Es wären also nur noch die pulverigen, mehr oder weniger gelblichen Producte zu untersuchen, die sich in siedendem Wasser nicht lösen. Zuerst werde ich mich mit dem beschäftigen, das man als Rückstand erhält, wenn man den Niederschlag aus schwach basisch-essigsaurem Salz mit siedendem Wasser behandelt. Da derselbe in Gegenwart eines basischen Bleisalzes sich bildet, und beim Behandeln mit angesäuertem Wasser neutrales krystallisirbares Jodür giebt, so ist er ohne Zweifel ein basisches Jodür.

Die Analyse geschah mit 20 Grammen dieses Körpers, nach dem oben angegebenen Gange, doch setzte ich, der Vorsicht wegen, vorläufig etwas sehr verdünnte Salpetersäure zu. Die Resultate waren folgende:

	No. 1.	No. 2.	Mittlere Zahl.
Silberjodür	1,38	1,36	
Schwefelblei . . .	1,89	1,40	
Jod	0,743	0,733	0,738
Blei	1,203	1,212	1,208
Berechneter Sauerstoff	0,047	0,047	0,047
	1,993	1,992	1,993

Diese Zahlen stimmen beinahe vollkommen mit denen überein, welche die Formel $I_2 \; Pb_2 \; O$ giebt:

Jod	0,741
Blei	1,212
Sauerstoff	0,047
	2,000

Dieser Körper kann also als ein basisches Jodür angesehen werden, d. h. das Jodür ist in dem Verhältniss mit dem Bleioxyd verbunden, dass der Antheil Blei des Oxyds gleich dem des Jodürs ist.

Um die Bildung dieses Productes richtig zu verstehen, kann man das Bleisalz, das ich mit *schwach basisch (légèrement basique)* bezeichnet, als anderthalb basisch-essigsaures ansehen; lässt man ferner $(\overline{A}_2 \; Pb_3)$ auf $(J_4 \; K_2)$ einwirken,

so entsteht $(\bar{A}_2 K_2) + (J_2 Pb) + (J_2 Pb + Pb)$. Das essigsaure Kali bleibt aufgelöst und das neutrale, so wie das basische Bleijodür schlägt sich nieder. Wird dieser Niederschlag mit siedendem Wasser behandelt, so löst sich darin das neutrale Jodür, und es bleibt basisches Jodür zurück.

Setzt man das neutrale essigsaure Blei der Luft aus, so verliert es Essigsäure und wird basisch. Die Grenze, bis zu welcher die Zersetzung gehen kann, kenne ich nicht; nur so viel fand ich, dass neutrales Salz, welches 3 Wochen lang an der Luft bei einer Temperatur von 15 bis 30° C. gelegen hatte, beinahe gänzlich in anderthalb-basisches Salz verwandelt war. Dabei hatte sich keine merkliche Quantität von kohlensaurem Blei gebildet. In einem andern Versuche setzte ich dieses Salz in einen Trockenofen und erhitzte denselben während 8 Tagen nach und nach von 30° bis 60° C. Bei der Behandlung mit destillirtem Wasser blieb eine beträchtliche Menge kohlensaures Blei zurück, und das aufgelöste Salz war anderthalb basisch essigsaures Blei. Diese Thatsachen scheinen zu beweisen, dass, wenn das essigsaure Blei der Luft ausgesetzt wird, die Kohlensäure nur dann auf dasselbe zersetzend einwirkt, wenn es schon in anderthalb basisches Salz umgewandelt worden ist. Der im Handel vorkommende Bleizucker, den man gewöhnlich als neutral betrachtet, hat auch eine ähnliche Zersetzung erlitten. Diese Beobachtungen erklären die scheinbare Abweichung der oben auseinandergesetzten Thatsachen, von den Beobachtungen anderer Chemiker, welche das, ohne Zweifel schon seit längerer Zeit bereitete Salz, für ein neutrales ansahen, und daher die Behauptung aufstellten, dass dasselbe einen Niederschlag gebe, der nicht vollkommen in siedendem Wasser löslich ist.

Die electronegative Kraft des Bleijodürs ist so stark, dass, wenn man neutrales Jodür mit kohlensaurem Blei in Wasser kocht, Kohlensäure sich entwickelt und basisches Jodür gebildet wird.

Ich gehe nun zur Untersuchung desjenigen Niederschlags, der durch vollständige Zersetzung des drittelessigsauren Bleies durch Kaliumjodür erhalten wird, über. 2 Gr. dieses Körpers, gehörig gewaschen und bei 100° C. getrocknet, gaben folgende Resultate:

Jod	0,[illegible]
Blei	1,246
Sauerstoff	0,070
	1,948

Die Formel $J_2\ Pb_3\ O_2$ giebt:

Jod	0,558
Blei	0,372
Sauerstoff	0,070
	2,000

Dieser Körper ist also ein doppeltbasisches Jodür, d. h. die Quantität des Metalls im Oxyd verhält sich darin zu der des Metalls im Jodür wie 2: 1; denn wird wirklich $(\bar{A}\ Pb_3)$ durch $(J_2\ K)$ gefällt, so erhält man $(\bar{A}\ K) + (J_2\ Pb + Pb_2)$.

Behandelt man auf gleiche Weise das essigsaure Blei mit einem Ueberschuss von Kaliumjodür, so entsteht ein fünffach basisches Jodür, d. h. die Quantität des Metalls im Oxyd verhält sich darin zu der des Metalls im Jodür wie 5: 1, denn durch Einwirkung von $(J_2\ K)$ und $(\bar{A}\ Pb_6)$ entsteht $(\bar{A}K) + (J_2\ Pb + Pb_5)$.

Werden diese 2 Jodüre im luftleeren Raume getrocknet oder der Siedehitze ausgesetzt, so behalten sie dennoch ihr chemisch gebundnes Wasser, welches sie überhaupt nur gegen 200° C. verlieren. Die Quantität Wasser ist darin so gross, dass dessen Bestandtheile gerade das Jod in Hydrojodsäure und das Blei in Bleioxyd verwandeln könnten. In diesem Zustande können sie also ebensowohl als basisch hydrojodsaure Salze als auch als Jodüre angesehen werden.

Alle diese Jodüre schmelzen, wenn man sie in einem Tiegel einer Hitze von 300 bis 350° C. aussetzt; sie fangen dann sogleich an sich zu zersetzen und entwickeln einen weissen, mit Joddämpfen untermengten, Rauch. Fährt man fort sie zu erhitzen, bis sie ruhig fliessen und keine Dämpfe mehr entwikkeln, so erhält man ein gelbliches (*ambré*), vollkommen durchscheinendes, sehr elastisches und stark lichtbrechendes Glas. Ich habe dasselbe nicht quantitaiv untersucht, doch glaube ich gewiss, dass es noch Jod enthält, das ihm die Farbe und einen Theil der lichtbrechenden Kraft ertheilt; es enthielt auch etwas Kieselerde, die von dem Tiegel herrührte.

Folgendes sind noch, kurz wiederholt, die Resultate meiner Versuche.

1) Das Bleijodür löst sich in 1235 Thl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (15° C.), und in 194 Thl. siedenden Wasser auf.

2) Es krystallisirt in regelmässigen sechseckigen Schüppchen.

3) Es kann sich mit dem Bleioxyd in drei Verhältnissen verbinden, in welchen sich das Metall des Oxyds zu dem des Jodürs wie 1, 2, 5 : 1 verhält.

4) Diese basischen Jodüre halten eine so grosse Menge Wasser zurück, dass man sie eben so gut für hydrojodsaure Salze als für Jodüre halten kann.

5) Zur Darstellung des Bleijodürs wähle man eher das salpetersaure als das essigsaure Blei.

6) Sollte, bei Anwendung von basisch-essigsaurem Blei, Etwas sich in siedendem Wasser nicht lösen wollen, so säure man letzteres durch ein wenig Essig an.

7) Wenn das essigsaure Blei der Luft ausgesetzt wird, so verliert es Essigsäure, und verwandelt sich, unabhängig von der Einwirkung der Kohlensäure, in anderthalb basisch-essigsaures Salz. Zur Darstellung der neutralen, mehr oder weniger löslichen Bleisalze, durch doppelte Zersetzung, ist es also nicht rathsam, ein solches zersetztes Salz anzuwenden.

Im Laufe meiner Versuche mit den Verbindungen des Jods mit Blei gelang es mir, ein blaues Jodür zu erhalten; wahrscheinlich correspondirt es mit dem Bleisuboxyd (*oxide plombeux*) von Berzelius. Bis jetzt konnte ich die Bedingungen, unter denen es entsteht, noch nicht untersuchen, weil das Verfahren, durch welches ich dasselbe erhielt, sehr verwickelt war.

Ich werde meine Untersuchungen über diesen Gegenstand fortsetzen, und sollte ich zu einem befriedigenden Resultate gelangen, so werde ich dasselbe später mittheilen.

II.

Ueber die färbenden Verbindungen des Goldes, ihre Darstellung und technische Anwendung,

von

Golfier Besseyre.

(Journ. de pharm. Février 1834.)

Es gelang mir, nach einer langen Reihe von Versuchen über die Auffindung der günstigsten Momente bei der Bereitung von schönen Goldpurpuren, einige neue Thatsachen zu sammeln, und ich will dieselben, da sie mir nicht ohne Interesse zu sein scheinen, hier mittheilen.

Darstellung des wasserhaltigen oder Cassius'schen Goldpurpurs.

Drei Grammen Gold wurden aufgelöst, der Säure-Ueberschuss so viel wie möglich abgedampft, und die Flüssigkeit mit so viel Wasser verdünnt, bis sie einen Litre betrug. Jeder Cubikcentimeter repräsentirte demnach 3 Milligrammen Metall. Eben so wurden drei Grammen Zinn in reiner Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und die grösste Sorgfalt darauf verwendet, um möglichst säurefreies Protochlorür zu erhalten. In eine Flasche von einem halben Litre Inhalt goss ich ungefähr 400 Grammen destillirtes Wasser, und setzte dazu, vermittelst einer graduirten Röhre, 25 Cubikcentimeter Goldlösung. Ich setzte nämlich die untere Mündung der Röhre auf den Boden der Flasche und blies das Goldchlorid langsam heraus, so dass sich dasselbe, unter dem Wasser, in einer dünnen Schicht sammeln musste. Dann wurden zehn Cubikcentimeter Zinnlösung ebenfalls in einer graduirten Röhre gemessen, und schnell ausgeleert. Ich blies stark in die Röhre und leitete den Strahl schief gegen den inneren Hals der Flasche, um die Schnelligkeit desselben etwas zu hemmen und zu bewirken, dass das Zinnchlorür sich nicht sogleich mit den Goldchlorid vermenge. Die

Flasche wurde dann verkorkt und einigemal rasch umgeschüttelt. So erhielt ich einen schönen, gleichartigen Purpur, der fast augenblicklich sich absetzte. Dieselbe Operation wiederholte ich wohl 20mal nacheinander und erhielt immer dieselben Resultate.

Bei nachheriger Anwendung der doppelten Quantität Wasser blieben die Resultate dieselben, nur stach die Farbe etwas mehr ins Rosenrothe, weil der Niederschlag feiner zertheilt war.

Da ich bemerkte, dass meine abfiltrirte Flüssigkeit immer einen beträchtlichen Ueberschuss von Gold enthielt, änderte ich das Verhältniss des Zinns zum Gold auf 2 : 3, und nahm

400 Cub. cent. Wasser,
10 — Goldlösung,
7 — Zinnlösung.

Indem ich dieselben Vorsichtsmaassregeln anwandte, erhielt ich diessmal eine prächtige, sehr intensivrothe Purpurfarbe, welche sich sogleich in grossen Flocken ausschied. In der abfiltrirten Flüssigkeit fand ich nur noch wenig Gold.

Mit Beibehaltung derselben Quantität Wasser versuchte ich das Gold und das Zinn in gleichen Portionen anzuwenden. Der Niederschlag war schön orangefarbig, doch zeigte er weniger Bestreben als die vorigen, sich abzusetzen. Ich wiederholte einigemal diesen Versuch und die Farbe blieb dieselbe.

Das Verhältniss der beiden Metalllösungen wurde nun folgendermaassen geändert:

C. C. Wasser	mit	C. C. Goldlös.		mill.		C. C. Zinnlös.		mill.
400	— —	10	—	= 60	+	20	—	= 60
400	— —	10	—	80		47	—	141
400	— —	10	—	80		50	—	150
400	— —	10	—	80		100	—	300
400	— —	10	—	80		150	—	450

Alle diese fünf Versuche lieferten jedesmal einen sehr schönen, corinthenfarbigen Niederschlag, der sich aber erst nach 2 bis 3 Tagen ganz absetzte und dann schön weinroth war; durch Waschen wurde er kermesinroth.

Aus den genannten Thatsachen schloss ich nun, dass das Zinn-

chlorür die Eigenschaft habe, den Cassius'schen Purpur in Suspension zu erhalten, und das Zinnchlorid ohne Einfluss sei.

Ich begann von Neuem meine letzten Versuche, und goss etwas Salpetersäure zu, um die Zersetzung des im Uebermaass zugesetzten Chlorürs zu bewirken. Die Zersetzung wurde durch Erwärmen befördert, und bald verschwand die gelbe Farbe und ein schöner, violetter Purpur schied sich in dichten Flecken aus. Dieses schien meine Annahme zu bestätigen; doch konnte ich mir nicht deutlich genug erklären, warum dieselbe Quantität Wasser und Metalllösung (in demselben Verhältniss) zweierlei Purpurfarben gegeben hatten. Indessen glaubte ich, dass, in dem Falle wo ich die Fällung durch Wärme beschleunigt hatte, das Gold sich ungleich ausgeschieden habe, und daher Purpur und eine gewisse Quantität Blau, welche sich damit zu Violet vermischt, entstanden wäre.

Als ich vor einigen Jahren grosse Quantitäten von Goldpurpur, welche zur Färbung von Krystallglas dienen sollten, zu bereiten hatte, so erhielt ich immer sicher violette Färbungen, wenn ich Kochsalz zusetzte und übrigens nach der alten Methode verfuhr, indem ich nämlich, bei gelinder Wärme, die eine Flüssigkeit in die andere goss. Wenn man aber so verfährt, wie ich es für die 3 ersten Formeln vorgeschrieben habe, so verlangsamt das Kochsalz bloss die Bildung des Purpurs; das Product ist gleichförmig und wird nicht länger in Suspension gehalten, ausser etwa im Verhältniss der grössern Dichtigkeit des flüssigen Mittels. So erhält man z. B. mit

400 C. C. Wasser,
10 — Goldlösung,
50 — concentrirter Kochsalzlösung,
7 — Zinnlösung,

anfänglich eine bierähnliche Färbung, wie es scheint, Gold im Zustande der feinsten Vertheilung, welches in 10 Minuten carminthenroth und, nach einigen Stunden, sehr schön purpurroth wird, ganz gleich der Farbe des Purpurs, welchen man mit einem grossen Ueberschusse von Zinn, bei freiwilliger Fällung, erhält.

Durch allmählige Verminderung des Kochsalzes, doch auf

Beibehaltung der übrigen Verhältnisse, gelangt man schneller zu denselben Resultaten.

Nach langem Suchen bestätigte sich endlich meine Annahme, dass das Violet ein Gemenge von Roth und Blau sei; ich habe das letztere abgesondert dargestellt. In eine fingersdicke Glasröhre wurden 10 Cubikcentimeter Zinnlösung gegossen und dazu 3 C. C. Salpetersäure. Das Ganze wurde bis zu 50⁰ oder 60⁰ erhitzt, d. h. bis die Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure deutlich durch den Geruch wahrgenommen werden konnte. Sogleich wurde 1 C. C. Goldlösung eingetröpfelt, das Ganze mit destillirtem Wasser verdünnt, und die Röhre mehrmals umgestürzt. Man erhält so ein mehr oder minder lichtes, indigblaues Product, dessen Farbe von dem Wassergehalte abhängt.

Giesst man das Ganze in eine Schaale und setzt es der Luft aus, so wird, nach einiger Zeit, der Niederschlag violet, dann purpurroth, und wenn die Flüssigkeit beinahe ganz verdunstet ist, so bleibt als Rückstand bloss ein Oxychlorür von Zinn und Goldchlorid. Will man hingegen den erhaltnen Niederschlag ganz rein aufbewahren, so giesst man das Product in ein sehr langhalsiges Gefäss, oder besser in eine grosse gläserne Röhre, welche an ihrem grössten Durchmesser verschlossen ist, und wäscht es so schnell als möglich durch Decantiren aus, bis durch Silbersolution keine Trübung mehr entsteht.

Die drei folgenden Verhältnisse gaben ein sicheres Resultat.

Zinn.	Salpetersäure.	Gold.	Wasser.	Gefärbtes Product.
10	3	1	—	schön blau.
30	10	3	—	schön blau.
30	10	3	60	violet.

Nach dem Rathe des Hrn. Gay-Lussac untersuchte ich, ob durch kalte Behandlung einer gewissen Quantität von Zinnchlorür und Chlorid kein Blau dargestellt werden könnte. Es gelang mir auch solches zu erhalten, der Niederschlag ist aber, in seiner Zusammensetzung, von den übrigen verschieden, denn 100 Thl. des letztern, bei 100⁰ getrocknet, enthielten:

chemisch gebundnes Wasser	10,0
Gold	32,8
Zinnperoxyd	57,2
	100,0

Man wird bald ersehen, dass die andern blauen Niederschläge mehr als die doppelte Quantität Gold enthalten.

Will man die verschiednen Farben-Nüancen hervorbringen, so ist es ganz gleich, ob man die Flüssigkeit mehr oder weniger ansäuert. Ich arbeitete mit möglichst wenig sauren Flüssigkeiten, indem ich bald nur eine von beiden, bald beide zugleich ansäuerte. Ferner gebrauchte ich selbst reine Salzsäure statt des Wassers, und bemerkte nie eine Farbenveränderung. Nur wurde durch den Säure-Ueberschuss, mehr noch als durch das Zinnchlorür und das Kochsalz, die vollständige Bildung und Fällung des Purpurs verzögert, so sehr, dass selbst derselbe oft mehrere Monate lang suspendirt blieb, wenn die Flüssigkeit nicht gekocht wurde. Da aber der in einer Säure oder einem Chlorür suspendirte Purpur nie vollständig sich ausscheidet, so kann man nach Belieben Nüancen erzeugen, wenn man die Flüssigkeit gleich oder erst nach längerer Zeit kocht. Auf diese Art lässt sich weinrother, violetter, lichter, dunkler Purpur darstellen. Ebenso verhält sich auch die Salpetersäure, wenn man kein Wasser zusetzt, die Fällung durch Hitze beschleunigt und das Gold eingiesst, wie es bei der Bereitung des blauen Purpurs gesagt worden ist.

Das Goldchlorid hält sich nicht lange, und scheint blos durch etwas Säureüberschuss in klarer Auflösung zu bleiben. Ich besitze eine möglichst säurefreie Auflösung, wovon ein Cubikcentimeter nur zwei Milligrammen Metall enthält. Die Flasche stand im Dunkeln schon seit dem Monat März 1830, und es hatte sich eine unzählige Menge kleiner glänzender Schüppchen von metallischem Gold abgesetzt, die man nur im reflectirten Lichte bemerken konnte. Aehnliche Schüppchen mit Zinnperoxyd vermengt erhielt ich auf folgende Weise: Eine möglichst säurefreie Zinnchlorürlösung wurde für sich hingestellt bis sie anfing sich zu zersetzen. Es setzt sich kein Oxychlorür ab, wie in den gewöhnlichen Auflösungen, die Flüssigkeit wurde aber gelb, und wenn dann Goldchlorid zugesetzt wurde

so erschien nicht sogleich ein Niederschlag. Einige Tage nachher hatte sich aber metallisches Gold mit Zinnoxyd vermengt abgesetzt, was mir ganz sonderbar vorkam, denn Zinnchlorid bewirkt keinen Niederschlag, und durch den geringsten Zusatz von Chlorür entsteht sogleich ein Purpur-Niederschlag. Hier folgen nun die Analysen von sieben verschiedenen Niederschlägen:

	No.	Gold.	Zinn.	Quant. d. angebr. Purp. bei 100°	Quant. d. angebr. Purp. bei d. Glühhitze.	Quant. Gold.
Rosenroth	1	100	50	141,5	130,2	75,46
Purpurroth	2	100	75	201,8	184,7	81,13
Kermesinroth	3	100	100	279,2	254,7	88,67
Weinrother Purpur	4	100	100 + 250 Chlorid	508,7	431,0	99,55
Violetter Purpur	5	100	250	498,2	443,5	100,00
Dunkler Purpur	6	100	250 + Salpetersäure	520,6	460,3	100,00
Indigblauer Purpur	7	100	1000	150,0	140,0	100,00

Jede dieser Purpursorten, bei 100° getrocknet, enthielt also in 100 Thl.

No.	chemisch geb. Wasser	Gold	Zinnoxyd
1.	7,98	58,32	33,70
2.	8,47	40,20	51,33
3.	8,77	31,75	59,48
4.	16,41	19,76	63,83
5.	10,97	20,07	68,96
6.	11,92	19,18	68,95
7.	6,66	66,66	26,68

Reibt man diese Purpure zuvörderst mit einer gleichen Quantität eines leichtschmelzbaren Flusses zusammen, und gebraucht sie zum Glas- oder Porzellanmalen, so geben No. 1, 2 u. 3, in dicker Schichte aufgetragen, blau und violet, in dünner Schichte roth. No. 4, 5 u. 6 geben in dicker oder dünner Schichte rosenfarbig, roth und violetroth. No. 7 giebt immer blau.

Diese Darstellungsart des Cassius'schen Purpurs ist sehr practisch; denn das destillirte Wasser lässt sich durch filtrirtes Flusswasser ersetzen, und die Quantitäten, in jedem Verhältnisse, lassen sich verzehnfachen. So z. B. nehm ich zur Darstellung der No. 8

Lit.	
4,0	Wasser,
0,1	Goldlösung,
0,1	Zinnlösung.

Es entsteht selbst dadurch noch der Vortheil, dass die Producte sich leichter behandeln lassen.

Von der Anwendung der Purpurfarben.

Die Anwendung der Purpurfarben hängt von dem Zusammenwirken mehrerer besonderer Umstände ab, die ich hier anführen will, da sie mit meiner Ansicht vollkommen übereinstimmen.

In der Porcellan- und Glasmalerei mengt man die Purpure zuvörderst mit einem leicht schmelzbaren Flusse. Da nun das Brennen in einem Muffelofen geschieht, dessen Temperatur den Schmelzpunct des Goldes nicht erreicht, oder, wenn er auch darüber erhitzt würde, die Erhaltung der gemalten Gegenstände es erheischt, dass die Erhitzung langsam vor sich gehe, so kann unterdessen der Fluss die chemische Verbindung leicht bewirken, welche später den hohen Temperaturen sich widersetzt.

Bei dieser Art Operationen hat man folgende Cautelen zu beobachten. Man vermeide allen Staub, wenn man die Producte mit Wasser oder ätherischen Oelen anreibt; letztere lasse man langsam sich verflüchtigen, damit nicht eine Spur von Kohle auf der Malerei zurückbleibe, denn sonst wird das Oxyd des Flusses reducirt und es entsteht eine Legirung von Gold und Blei. Das Blei oxydirt sich aufs Neue und der Fluss wird wieder durchsichtig, aber die Farbe bleibt weg. Das Gold bleibt alsdann nur in kleinen mikroskopischen Flitterchen zurück, welche man zuweilen mit blossem Auge sehen kann.

Sind die Purpure, welche man zum Malen zerreiben will, erst lange nach ihrer Bereitung gewaschen werden, oder war diess unvollständig geschehen, so halten sie zu viel Zinn zurück und, nach dem Brennen, ist die Farbe milchig und zuweilen opalartig. Es ist dann ein wirkliches Email und ich glaube selbst, dass dieses schillernde Ansehen, das die kermesinrothen Purpurfarben auszeichnet, nur von einer geringern Veränderung des-Zinns herrührt.

Dasselbe, was bei den gebrannten Malereien als Uebelstand sich zeigt, ist ein Vortheil für dieselben Farben beim Aquarellmalen, u. a.; denn je mehr Zinn die Purpurfarben, die *gummirt* werden sollen, zurückhalten, einen desto wärmeren Ton geben sie, und desto grösser ist ihre färbende Kraft.

Reibt man irgend einen Purpur oder Blattgold, oder sonst zerkleinertes Gold mit Borax oder Bleiglas, oder mit gewöhnlichem Glas zusammen, und schmilzt dann das Ganze schnell, so schmilzt jede Substanz für sich, wie wenn sie getrennt wären. Zuerst schmilzt der Borax, und ist er purpurhaltig, so hält er diesen bis zum Schmelzpunct des Goldes in Suspension; dann aber ist kein Purpur mehr vorhanden, sondern nur kleine Goldkügelchen, die sich am Boden des Tiegels sammeln. Dasselbe geschieht in den andern Tiegeln. Vermehrt man die Hitze, so nimmt der Borax, und besonders das Bleiglas und das gewöhnliche Glas, zuerst eine gelbe Farbe an; erhitzt man noch mehr, und zwar nach und nach, so viel es sich durch einen Windofen thun lässt, so werden einerseits die Gläser falb, grün, blaugrün; oder sie werden orangefarbig, orangeroth, geädert purpurfarbig, purpurroth. Diese Verschiedenheiten hängen von der Stärke und Dauer der Hitze ab. So, zum Beispiel, erhält man sogleich, und bei nicht sehr hoher Temperatur, die gelben, grünen und blauen Farben; bedeutendes Anhalten der Operation und grösstmögliches Steigern der Temperatur entstehen die purpurrothen Farben. Werden also diese Operationen in einem gutziehenden Kupellirofen vorgenommen, so erhält man bloss gelbe, grüne und blaue Farben. Geschieht diess endlich in einem Ofen mit mächtigem Luftzuge, in einem kräftigen, während wenigstens 8 Stunden unterhaltenen Feuer (ungefähr auf 200 Grammen) und lässt man die rückständige Masse langsam erkalten, so findet man sie farblos oder nur schwach gelblich,

und man braucht sie nur wieder bis zum Erweichen zu erhitzen, um ihnen eine schöne purpurrothe oder violette Farbe zu geben.

Diese Resultate erklären sehr gut den Vorgang beim Glasschmelzen. Will man eine Krystallmasse purpurroth färben, so mengt man das Glaspulver mit dem Purpur, und macht mit der Fritte einige Probeschmelzungen. Ist das geschmolzene Glas gelblich opalisirend, so hält es der Glasmacher für gut und bringt es in die Häfen. Nach dem ersten Schmelzen wird der ganze Hafen ausgekellt, die Masse in Wasser abgeschreckt, und man bemerkt alsdann, dass sie topasgelb ist und lauter kleine Goldflitterchen enthält. Diese Operation wird viermal wiederholt, selbst in gewissen Fällen fünf oder sechs Mal. Die Masse ist dann gewöhnlich schön dunkel purpurroth und enthält keine Goldflitterchen mehr.

Es scheint klar bewiesen zu sein, dass der Purpur, den man zuerst zur Masse gethan, für sich in kleinen Kügelchen schmolz, und da bei der Temperatur der Glasöfen das Gold flüchtig ist, so wurde beim ersten Schmelzen die Masse durch eine gewisse Quantität verflüchtigten Goldes gelb gefärbt, und da, bei der spätern Operation, das Verflüchtigen sich vermehrt, so färbt das Gold die Masse purpurroth, gerade wie wenn man auf nassem Wege die Purpurfarben in einem dichten Liquidum bereitet.

Daher glaube ich, dass ein Glasfabrikant besser thun würde, Gold statt des Purpurs anzuwenden da er reinere Farben und durchsichtigere Massen erhalten würde. Diese kann er dann, durch Zusatz von Silberchlorür oder phosphorsaurem Kalk, ins Hochrothe oder Kermesinrothe verwandeln *).

Es lässt sich nicht mit Bestimmtheit sagen, dass man, um eine Krystallmasse violet zu färben, Cassius'sches Violet anwenden müsse. Denn da die Bestandtheile des wasserhaltigen Violetpurpurs eine grössere Quantität Zinnoxyd enthalten, welches eine geringere Quantität von Gold zwischen sich vertheilt enthält, so bleiben diese beiden Körper getrennt, bis die Masse, in welche man sie gebracht hat, geschmolzen ist. Alsdann trennt sich das Gold, zertheilt sich noch mehr in der Masse,

*) Douault-Wieland färbt sein Rubinglas nur mit Goldchlorid.

und löst sich darin auf. Das Zinnoxyd reducirt sich dabei grösstentheils bei dieser Temperatur, und da, wie es scheint, das Zinn feuerbeständiger als das Gold ist, so schlägt sich dasselbe nieder und setzt sich auf den Boden des Tiegels. Der nicht reducirte Antheil verbindet sich mit einem kleinen Theil der Masse und bildet ein Email, das sich schaumartig ansammelt oder an die Wände des Tiegels anhängt. Ich glaube auch bemerkt zu haben, dass das Gewicht des Bodensatzes immer kleiner ist, und die Quantität Email um so grösser, je höher die Temperatur gewesen, bei welcher die Operation vorgenommen wurde.

Diejenigen, welche sich mit der Färbung von Krystallmassen, mittelst Gold, beschäftigen, verwundern sich über die Leichtigkeit, mit welcher diese Massen Farben annehmen und verlieren, und über die Unbestimmtheit der bis jetzt erhaltenen Resultate.

Da ich diese Operation genauer untersucht habe, so kann ich folgende generelle Thatsachen darüber angeben. Wenn eine Masse mit Golddampf gesättigt ist, so ist sie undurchsichtig und häufig gelb. Dann kann sie für sich allein keine andere Farbenerscheinung geben und man muss sie wieder mit einer frischen Quantität farbloser Krystallmasse verschmelzen. Ist sie weniger gesättigt, so ist sie durchscheinend und zeigt, sowohl in starken als in schwachen Lagen, stets intensiv blau oder violet gefärbte Gläser. Bei noch geringerem Grade der Sättigung erhält sie eine topasgelbe Farbe, oder sie wird ganz farblos, wenn sie lange Zeit in einem heftigen Feuer gestanden hat, und langsam erkaltet ist. Wird sie wieder erweicht, so nimmt sie, wenn sie vorher farblos gewesen, eine sehr intensive weinrothe Farbe an; war sie gelb, so wird sie schön carminroth. Nimmt man z. B. ein Stück von dieser farblosen Masse, und erhitzt es nur, um es zu erweichen, so färbt es sich roth; lässt man es einige Zeit ruhig fliessen, und dann langsam erkalten, so entfärbt es sich aufs Neue. Lässt man es wieder erweichen, so wird es rothviolet; werden dieselben Operationen wieder vorgenommen, so färbt es sich violet, dann blau und endlich entfärbt es sich wieder und nimmt gar keine Farbe mehr an, wenn man es nicht, wie das erstemal, erhitzt, damit das Gold sich verflüchtigt und in der Masse sich auflöst.

Uebrigens konnte ich den Massen alle prismatischen Farben

geben, sowohl durch Anwendung der Purpure, des Goldchlorids, Knallgeldes oder metallischen Goldes; die Glasmassen mochten an das Gold Sauerstoff abtreten können oder nicht, sowohl bei Zutritt der Luft, als ohne denselben; es kam nur darauf an, den Grad und die Dauer der Hitze abzuändern, denn hierbei scheint alles von der Temperatur abzuhängen. Man erhält oft Purpur durch Schmelzen und starkes Erhitzen des Goldes. Ich habe selbst grosse, feine Goldbarren gesehen, welche nur wenig Silber enthielten, wie diess bei dem feinen Golde, das im Handel vorkömmt, der Fall ist, und welche, bloss durch Zusammenschmelzen mit Borax, ganz mit einer rubinrothen Purpurglätte sich überzogen hatten. Seither habe ich dasselbe beim Schmelzen des $^{750}/_{1000}$ haltigen Goldes bemerkt; aber ich fürchtete, dass wohl das darin enthaltene Kupfer einen Einfluss auf die Färbung ausgeübt haben mochte.

Endlich bleibt mir noch zu sagen, dass die durch Gold erhaltenen Glasfarben die Eigenschaft haben, trüb zu werden (*se graissent*). Dieses haben noch viele andere färbende Oxyde, und es zeigt sich jedesmal, wenn die Gläser mehreremale ins Feuer müssen. Ich glaube nicht, dass dabei der Sauerstoff der Luft einen Einfluss ausüben kann, denn die farblose Krystallmasse verändert sich nicht leicht auf diese Art; ich vermuthe vielmehr, dass die Molecüle der Glasoberfläche eine Umlegung erleiden, welche, nach mehrmaliger Wiederholung, sehr sonderbare jaspisartige Gebilde hervorbringen. So giebt das Kupfer sehr klare grüne und rothe Gläser, und durch langes Aussetzen an die Luft und Einwirken des Feuers werden dieselben malachit- oder achatartig. Das Silber färbt die Krystallmassen sehr rein topasgelb und diese nehmen dann eine gelbe, jaspisartige, undurchsichtige und oft selbst weisse undurchsichtige Farbe an. Ich glaube, dass die Masse hierbei eine theilweise Entglasung erleidet. Reines Kobalt und Chrom zeigen diese Eigenschaft nicht oder nur sehr wenig; aber die mit Gold gefärbten Krystallmassen besitzen diese Eigenschaft fast eben so sehr als die mit Silber gefärbten. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, muss man so schnell als möglich, unter Anwendung der höchst möglichen Temperatur arbeiten.

Es folgt nun noch kurz die Wiederholung der Hauptresultate meiner Versuche:

1) Will man, bei der Bereitung der wasserhaltigen Purpure mittelst Zinnchlorür, gleichartige Producte erhalten, so mische man die Chlorüre sehr schnell; diess lässt sich leicht nach dem von mir beschriebenen Verfahren bewerkstelligen.

2) Der Grad der Verdünnung der Flüssigkeiten kommt bloss bis auf einen gewissen Punkt in Betracht; darüber hinaus ist er von keinem Einflusse mehr.

3) Das Zinn-Protochlorür allein vermag das Gold zu reduciren und es in Purpur zu verwandeln; das Zinnchlorid zeigt diese Reaction nicht.

Eine gewisse Quantität Zinnchlorür reducirt immer eine entsprechende Quantität Goldchlorid; wird ersteres im Uebermaass zugesetzt, so wird die Purpurbildung so sehr verzögert, dass man mit dem Aufsammeln des Purpurs warten muss, bis sich das überschüssige Zinnsalz, aus freien Stücken, zersetzt hat. Freilich kann man diese Zersetzung sehr beschleunigen, dann klumpt sich aber das noch nicht gefällte Gold auf eine sonderbare Art zusammen; und es bildet sich Blau, das, mit dem schon gebildeten Purpur, Violet erzeugt.

4) Die Säuren, das Kochsalz, das schwefelsaure Kali, u. s. w., verzögern ebenfalls die vollständige Fällung des Purpurs.

5) Ferner, nachdem ich die genauen Bedingungen, unter welchen sich Blau bildet, angegeben hatte, wurden zahlreiche Beobachtungen angeführt, aus denen sich folgern liess, dass alle unter dem Namen *Purpure* bekannten Goldniederschläge bloss fein zertheiltes metallisches Gold sind; dass die Färbungen von dem Grade der Zertheilung abhängen, und um so heller erscheinen, je vollständiger die Vertheilung ist und umgekehrt.

6) Endlich machte ich einige Bemerkungen über die Anwendung der Purpure, und glaube dadurch einige Aufklärungen über diesen interessanten Industriezweig gegeben zu haben.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Ueber die Entwicklung von kohlensaurem Gas und Chlorgas aus dem Manganhyperoxyd, und über die organischen Ueberreste in einigen Mineralien,*

von

A. Vogel in München.

Schon oft hatte ich bei Bereitung des Sauerstoffgases aus schwarzem Manganhyperoxyd, Gelegenheit gehabt wahrzunehmen, dass die aus demselben entbundenen elastischen Flüssigkeiten, ausser dem Sauerstoffgas, immer etwas kohlensaures Gas enthielten, obgleich das dazu angewendete Mangan mit keiner Spur von kohlensauren Salzen vermengt war; bei einer näheren Untersuchung fand sich, dass in dem Mangan eine geringe Quantität Kohle enthalten war, und hieraus liess sich nun die Bildung des kohlensauren Gases insofern leicht erklären, dass sich der Sauerstoff des Manganhyperoxyds mit dem Kohlenstoff zu Kohlensäure vereinigt.

Es soll sich nach den Beobachtungen mehrerer Chemiker aus dem in der Natur vorkommenden Manganhyperoxyd durch Glühen stets etwas Stickstoffgas entwickeln, eine Erscheinung, welche ich, bei Vermeidung von irdenen Retorten, mit den von mir untersuchten Manganstufen, wenn ich sie in einem Flintenlauf, oder in einer eisernen Retorte glühte, nicht bestätigen konnte, obgleich an dieser Entwicklung von Stickstoffgas doch in einzelnen Fällen wohl nicht zu zweifeln sein dürfte, weil in verschiedenen Stufen Ammoniak angetroffen wird.

Bei Bereitung des Sauerstoffgases bemerkte ich ferner, dass, wenn das Manganpulver mit der Hälfte seines Gewichts concentrirter englischer Schwefelsäure vermengt, in einem Glas-

kolben erhitzt wurde, sich im Anfang der Operation, ausser etwas kohlensaurem Gas und Sauerstoffgas, stets etwas Chlorgas entwickelte, welches letztere Gas durch den eigenthümlichen Geruch und durch das Entfärben einer schwachen Lackmustinctur leicht zu erkennen war*).

Da das zu verschiedenen jener Versuche angewendete Manganpulver aus einer Stampfmühle, in welcher es für Bleichereien im Grossen gemahlen wird, genommen war, so glaubte ich, dass man in der Mühle das Mangan mit Wasser benetzt habe, um das Stäuben zu verhindern, und dass diess zur Anfeuchtung dienende Wasser ein salzsaures Salz enthalten möchte, welches also hier durch den angegebenen Zufall in das Pulver gerathen sein dürfte.

Diese mir genügend scheinende Erklärung von jenem Phänomen gab ich auch in meinen Vorlesungen bei der hiesigen Universität als Ursache davon an, denn ich konnte mir kaum vorstellen, dass die aus den Bleikammern hervorgehende concentrirte Schwefelsäure noch merkliche Spuren von Salzsäure zurückhalte, obgleich der zum Verbrennen des Schwefels angewendete Salpeter von salzsauren Salzen niemals vollkommen frei ist, und obwohl man bei der Rectification der Schwefelsäure, in der zuerst übergehenden Flüssigkeit schwache Spuren von Salzsäure findet.

Die beiden genannten Gasarten, das kohlensaure und das Chlorgas, namentlich das letztere, entwickeln sich indessen nur am Anfange der Operation, und zwar in geringer Quantität. Durch Schütteln mit Wasser, oder noch leichter mit Kalkwasser, kann man sie von dem Oxygengas leicht und gänzlich entfernen. Die Versuche von Mac Mullen und die von Richard Philipps und Johnston waren mir daher sehr willkommen, indem sie mich bestimmten, meine über diesen Gegenstand gefasste Meinung wieder aufzugeben.

Mac Mullen, welcher die Entwicklung von Chlorgas ebenfalls bemerkte, nahm an, dass in dem natürlichen schwarzen Braunstein eine Chlor-Verbindung vorhanden sein müsse**);

*) Obige Bemerkung des Entweichens von Chlorgas ist auch von Herrn Dr. Emil Dingler und unstreitig von andern Chemikern gemacht worden.

**) S. *Annals of Philos.* Febr. 1827. S. 142.

diese Meinung wurde von Richard Philipps dahin berichtigt, dass einige sehr reine Braunsteinarten aus England und Deutschland etwas Chlorcalcium nebst schwefelsaurem Kalk enthalten *). Kane hingegen schreibt die Bildung des Chlors einer geringen Menge Salzsäure, welche sich stets in der englischen Schwefelsäure befinden soll, zu.

Da nun hinsichtlich der Resultate von Philipps und andrer Chemiker der Gegenstand unentschieden blieb, so wiederholte ich die Versuche, indem ich krystallisirtes Mangan fein pulverte, und mit Wasser auskochte. Die filtrirte Flüssigkeit ganz bis zur Trockne abgeraucht, liess eine schmutzige gelbe Masse zurück, welche an der Luft nur wenig Feuchtigkeit anzog. In heissem Wasser wieder aufgelöst, wurde die Flüssigkeit durch salpetersaures Silber stark getrübt; ebenso durch salzsauren Baryt und durch kohlensaures Ammoniak. Durch Ammoniak erfolgte keine Trübung, wodurch erwiesen wird, dass kein Mangansalz, und auch keines, welches Bittererde oder Thonerde zur Basis hat, anwesend war.

Es geht ferner hieraus hervor, dass das kochende Wasser aus einem krystallisirten und fein gepulverten Manganhyperoxyd, salzsauren Kalk mit Gyps aufgelöst hat, wie diess schon von Richard Philipps angezeigt war.

Das Manganhyperoxyd, was nun zu wiederholten Malen mit Wasser ausgekocht und dann scharf ausgetrocknet war, wurde zu Versuchen verwendet.

Es ergab sich, dass, wenn es mit englischer Schwefelsäure erhitzt wurde, sich stets Chlorgas entwickelte, eine Erscheinung, welche mit deutscher Schwefelsäure aus Vitriol, auf gewaschenes Manganhyperoxyd, nicht stattfand, woraus hervorgeht, dass die Entwicklung des Chlorgases nur der geringen Menge Hydrochlorsäure, welche in der englischen Schwefelsäure enthalten ist, zugeschrieben werden kann.

Ich hatte anfangs an die Möglichkeit geglaubt, dass, wenn man Manganhyperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, sich etwas oxydirtes Wasser bilden könnte, welches in den übergehenden Dämpfen enthalten wäre, obgleich man wohl weiss, dass das oxydirte Wasser keine so hohe Temperatur ertragen

*) S. *Annals of Philos.* April 1827. S. 341.

kann. Da nun die von Giobert dargestellte oxydirte Schwefelsäure von Herrn Hofrath Kastner für oxydirtes Wasser erkannt ist*), und da Herr Dr. Emil Dingler der Meinung ist, dass sich oxydirtes Wasser bilden müsse, wenn man Manganhyperoxyd mit einem grossen Ueberschuss von stark verdünnter Schwefelsäure bei gelinder Wärme digerire **), so habe ich über diesen Gegenstand noch einige Versuche angestellt.

Eine Unze des ausgekochten Manganpulvers wurde mit 6 Unzen Wasser, welches mit 6 Quentchen concentrirter Schwefelsäure aus dem Vitriole vermengt war, in einer gut verstopften Flasche oft geschüttelt. Nach Verlauf von einigen Stunden nahm das säuerliche Wasser einen dem Chlor nicht unähnlichen Geruch an. Als ich eine Unze braunes Bleihyperoxyd auf ähnliche Weise mit 6 Unzen Wasser und 6 Quentchen deutscher Schwefelsäure, in einem verschlossenen Glase schüttelte, hatte das Wasser in der nämlichen Zeit einen viel stärkern Geruch nach Chlor angenommen, als das mit Mangan geschüttelte. Das Wasser, welches vom braunen Bleihyperoxyd abgegossen war, hatte auch die Eigenschaft, die Lakmustinctur viel stärker zu bleichen, als wie diess mit dem Manganwasser der Fall war. Nach einigen Tagen goss ich die Flüssigkeit vom Bleioxyd klar ab, und ersetzte sie wieder durch ein Gemeng von 6 Unzen Wasser und 6 Quentchen Schwefelsäure. Als diess wieder einen Tag bei 15° R. gestanden hatte, entwickelten sich aus dem Bodensatz keine Gasbläschen mehr, und das Wasser nahm wieder den eigenthümlichen Geruch an, so wie die Eigenschaft Lakmustinctur zu bleichen. Als es an Stärke nicht mehr zuzunehmen schien, goss ich es abermals von dem noch braunen Bodensatz ab, vermengte es mit dem ersteren, und brachte einen Theil davon unter den Recipienten der Luftpumpe, neben eine offene Schaale mit concentrirter Schwefelsäure; allein die Quantität der darin enthaltenen Schwefelsäure war zu gross, um von der geringen Menge des sich auf diese Weise gebildeten oxydirten Wassers irgend einen Nutzen zu erwarten. —

Bei dieser Gelegenheit füge ich noch die Bemerkung hinzu,

*) S. dessen Archiv Band 12. S. 497.

**) S. Dinglers *Journal.* Band 26. S. 255.

dass ich Spuren von organischen Stoffen in vielen Mineralien, in welchen man sie eben nicht erwarten konnte, angetroffen habe. Dahin gehören das *Manganhyperoxyd* selbst, die *Hornblende*, der *Nephelin*, der *Asbest*, der *Klebschiefer*, der *Adularfeldspath*, der *Zeolit*, der *elastische Sandstein* etc. Um sich von der Gegenwart dieser organischen Stoffe in einem Mineral zu überzeugen, bedarf es weiter nichts als dasselbe einige Minuten mit destillirtem Wasser aufzukochen, das Wasser nach dem Erkalten klar abzugiessen, ohne zu filtriren (um den organischen Stoff im Papier zu vermeiden) und alsdann das Wasser, nachdem es mit einigen Tropfen salpetersaurem Silber versetzt ist, an die Sonne zu stellen; war im Mineral eine organische Substanz enthalten, so wird das mit Silbersalz versetzte Wasser in kurzer Zeit an der Sonne *weinroth* werden. Nun könnte man zwar glauben, dass es Staub von organischen Stoffen sei, welcher mechanisch den Mineralien anhängt; allein die mit Wasser sorgfältig abgewaschenen Mineralien bringen noch die nämlichen Erscheinungen hervor, wenn man sie, selbst zu wiederholten Malen, mit Wasser kocht, was freilich mit den Thonarten, welche eine grössere Menge organischer Ueberreste enthalten, in einem noch höheren Grade der Fall ist.

---

2) *Alte Notizen aus meinem Tagebuch,*

von

J. W. Doebereiner.

I. Rigeon (s. Berzelius Jahresbericht, 12. Jahrg. S. 36) hat beobachtet — und die Beobachtung ist mir vom Hrn. Dr. Neef mündlich bestätigt worden — dass ein Gemische von 80 Th. Wasser mit 1 Th. Salpetersäure und 1 Th. Schwefelsäure das Zink in weit geringerer Menge auflöst, als dasselbe von einem Gemische aus 80 Th. Wasser und 1 Th. Schwefelsäure *ohne* Salpetersäure aufgelöst wird. Diese Erscheinung kam mir anfangs sonderbar vor, doch erinnerte ich mich bald des Umstandes, dass bei Einwirkung der Salpetersäure auf solche Metalle, welche das Wasser zersetzen, immer Ammoniak

gebildet wird und ich sprach gegen Hrn. Dr. Neef sogleich die Vermuthung aus, dass nur das Auftreten dieser Basis jenen Erfolg bestimmen könne, weil dieselbe einen Theil der Schwefelsäure neutralisirt und unwirksam macht. Besonders desshalb angestellte Versuche haben meine Vermuthung gerechtfertigt, nämlich dargethan, dass durch die Reaction jenes Säuregemisches auf Zink nicht bloss Zinksalz, sondern auch Ammoniaksalz gebildet wird, welches letztere sich sogleich offenbart, wenn man die Flüssigkeit mit Kalkhydrat oder Kali vermischt und bis zum Sieden erhitzt.

Der Theorie nach sollte ein mit Wasser verdünntes Gemisch von 9 bis 10 Atomen Schwefelsäure und 1 Atom Salpetersäure das Zink ohne Entwicklung von Wasserstoffgas auflösen, weil in ihm die Bedingung enthalten ist, im Contacte mit Zink 1 Atom einfach- oder zweifachschwefelsaures Ammoniak und 8 Atome schwefelsaures Zinkoxyd zu bilden, wenn nämlich durch den Sauerstoff der Salpetersäure 5 und durch den des Wassers der Schwefelsäure 3 Atome Zink oxydirt und 3 Atome Wasserstoff zur Basirung von 1 Atom Stickstoff — dem Reducte der Salpetersäure — verwendet werden; aber das Experiment oder vielmehr das Resultat desselben entspricht nicht ganz der Theorie, denn es entwickelt sich aus jenem Gemische Hydrogengas und bei einem grössern Verhältnisse von Salpetersäure Stickstoffoxydulgas. Es giebt aber gewiss eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, aus welcher sich bei Berührung mit Zink weder das eine noch das andere der genannten Gase entwickelt; nur ist mir die Ausmittelung desselben nicht gelungen.

Dass auch bei Einwirkung der unvermischten wässerigen Salpetersäure auf Zink, Eisen u. a. Ammoniak gebildet werde, ist gewiss längst bekannt und ich sage daher heute nichts Neues.

II. Man hat behauptet, dass mehrere als Nebenproducte gewonnene Mangansalze in den Färbereien zum Auflösen des Indigs gebraucht würden. Ein sehr geehrter und glaubwürdiger Mann in Elberfeld schreibt mir aber, dass jene Behauptung falsch sei und dass das Manganoxydul nicht die Eigenschaft des Eisenoxyduls, den Indig zu desoxydiren und auflöslich zu machen, besitze, wovon auch ich mich durch Prüfung dieser

freundlichen Belehrung auf dem Wege des Experiments vollkommen überzeugt habe.

Bald nach dieser Prüfung bot sich mir die Gelegenheit dar, die wahre Anwendung jener Salze in den Färbereien (oder vielmehr Zeugdruckereien) kennen zu lernen. Ein preussischer Kattunfabrikant sandte mir nämlich eine Probe sogenannten englischen Kattuns von eigenthümlich umbraunartiger Grundfarbe mit der Bitte, dass ich versuchen möchte, die chemische Natur des aufgedruckten Pigmentes zu ermitteln. Ich unterzog mich gern dieser Untersuchung, weil der Gegenstand mich in ästhetischer Hinsicht interessirte, und fand nach wenigen Reactionsversuchen, dass das die Grundfarbe bildende Pigment nicht von organischer, sondern metallischer Natur sei und ganz in demjenigen Manganoxyde bestehe, welches durch ein schwaches Glühen des kohlensauren Mangan-Oxyduls unter Zutritt der Luft gebildet wird. Der Kattun entwickelte nämlich beim Befeuchten mit Salzsäure Chlor, verlor dabei ganz seine Farbe und entliess darauf an destillirtes Wasser eine salzsaure Verbindung, welche von kohlensaurem Natron *weiss*, von Chlorkalk *gelbbraun* und von Schwefelammonium *fleischröthlich* gefällt wurde und beim Erhitzen einer bis zur Trockne abgedampften Probe mit überschüssigem Kalihydrat mineralisches Chamaeleon von ausgezeichnet schöner Farbe bildete.

Jenes als Grundfarbe dienende Manganoxyd wird wahrscheinlich aus dem Manganvitriol und Manganchlorür dargestellt, kann aber schnell und ohne viele Umstände auf die Art bereitet werden, dass man gepulverten Braunstein in einem flachen Gefässe erhitzt und dann, unter fleissigem Umrühren Alkohol eintröpfelt, so lange, bis das Hyperoxyd in das umbraunartige Oxyd verwandelt ist. Dieser Process geht schnell unter glühendem Verbrennen des Alkohols und mit Entwikelung von Lampensäure von statten, wobei jeder Krystall des Hyperoxyds in die kleinsten Staubtheichen zerfällt.

---

3) Bleichung der Wolle und der Federn.

Vauquelins Versuchen zufolge entzieht zwar schon lauwarmes Wasser der rohen Wolle den sogenannten Wollen-

schweiss, leichter aber geschieht diess durch faulen Harn, in welchem indessen bloss das kohlensaure Ammoniak wirkt. Kastner überzeugte sich durch einige Versuche, dass man die rohe Wolle nicht nur vom Schweisse säubern, sondern auch unbeschadet ihrer Elasticität von ihrer natürlichen gelblichen Färbung auf diesem Wege befreien kann. Harngeist, d. h. mit Thierkohle unter Zusatz von etwas Fett (Talg, Butter) destillirter, vollkommen gefaulter Harn vertritt das kohlensaure Ammoniak vollkommen und hinterlässt die rohe Wolle, wenn er mit derselben hinreichende Zeit in gelinder Wärme in Berührung gewesen ist, rein von allem Schweiss und sehr weiss. Der Verf. wurde zu dieser Erfahrung durch einige Versuche über Bleichung der Schmuckfedern geleitet, worüber er folgende Bemerkungen macht:

Da die durch Verbrennen des Schwefels erzeugte schwefliche Säure, wenn sie zu heiss einwirkt, nebst der Bleichung auch leicht nachtheilige Kräuselung der Federfahnentheile hervorbringt, so zog ich es mit günstigerm Erfolge vor, für diesen Zweck statt der gasförmigen schwefligen Säure die in Wasser gelöste tropfbare anzuwenden, fand aber späterhin, dass tropfbares kohlensaures Ammoniak (Harnspiritus) gleichen Dienst in kurzer Zeit leiste. Bleichung der Federn nach Art der Entschälung der rohen Seide mittelst Soda oder mit Baumölseifenlösung gelingt nur unvollkommen, geht aber zweckmässig der Behandlung mit schwefliger Säure oder kohlensaurem Ammoniak voran. Auch die Darmsaiten gewinnen durch Behandlung mit Ammoncarbonat an Weisse.

Kastn. *Archiv Bd. VII. 2 u. 3. 409.*

---

4) *Balsammalerei.*

Copaivabalsam statt des Oels und genau wie dieses zum Malen angewandt, giebt nach Lucanus Farben, welche weit klarer und leuchtender als Oelfarben sind und so schnell austrocknen, dass man das heute Untermalte schon morgen übermalen und am dritten Tage vollenden kann, was einen wesentlichen Vortheil gewährt, besonders zu Studien nach der Natur und für Portraitmaler; dagegen diese Farben insofern den Oelfarben nachstehen, als sie durch Terpentinöl und Weingeist

wieder aufgelöst werden (während sie dem Wasser vollkommen widerstehen). Der Verfasser überzieht daher jeden Auftrag, sobald er trocken ist, zuerst mit einer Auflösung von Hausenblase, dann mit einer Auflösung von Schellack in Weingeist, wodurch die eingeschlagenen Farben zugleich Glanz und Solidität erhalten; worauf man sehr dreist übermalen kann, selbst mit Oelfarben und eben so wie bei der Oelmalerei. Die ganz vollendeten Gemälde, sie mögen mit Balsamfarben allein oder zuletzt mit Oelfarben vollendet sein, werden, mit Dammarfirniss überzogen, in auffallender Farbenpracht erscheinen und sind von Oelgemälden sehr wenig zu unterscheiden. Mehrere Künstler wenden auf Veranlassung des Verfassers die Balsamfarben theils für sich, theils zum Untermalen von Portraits, schon seit längerer Zeit mit gutem Erfolge an.

(*Allg. Anz. 1833. No. 298. S. 3744—3745.*)

---

5) *Claralbinkerzen.*

Als die beste Vorschrift zur Bereitung der sogenannten Claralbinkerzen (chandelles claralbines) theilt das Journ. des connaiss. usuelles 1833 août. p. 112.) folgende mit:

2 Unzen Salmiak, 2 Unzen einfach kohlensaures Kali und eben so viel Hausenblase, werden jedes für sich in einer hinreichenden Menge Wasser aufgelöst, dann unter 15 Pfund schönen geschmolzenen Talg gemengt und aus dieser Masse nach gewöhnlicher Art Kerzen gegossen.

---

6) *Mittel, dem Weine den Fass- und Schimmelgeschmack zu nehmen.*

Der Wein nimmt, wenn er in riechende Fässer gebracht wird, bekanntlich sehr leicht den Fass- oder Schimmelgeschmack an. Diesen Geschmack wieder zu entfernen, ist es am besten, den Wein in eine Bütte zu bringen, in welcher Wein gährt, indem die Gährung diesen Geschmack und Geruch gänzlich zerstört. Ist diess nicht möglich, so soll man den Wein, so wie man den erwähnten Geschmack an ihm bemerkt, sogleich in ein anderes Fass geben, ihn stark schönen und ihm auf 2

Hektolitres, zugleich 1 Pfund ungeleimtes, in 1 Litre Wasser zu einem Teige angemachtes, Papier zusetzen. Dieses Verfahren reicht, wenn der üble Geschmack nicht zu stark ist, auf das erste Mal hin; muss indess manchmal noch einmal wiederholt werden. — Um Fässer, ohne sie zu schwefeln, vor diesem übeln Geruche zu bewahren, werfe man eine Hand voll Pfirsichblätter und 2 oder 3 Hafen voll siedendes Wasser in dieselben und schüttle sie, nachdem sie einige Augenblicke zugespundet gestanden, nach allen Richtungen, worauf man sie dann 1- bis 2mal ausspült und zuletzt mit Weingeist ausschwenkt. — Hat ein Fass bereits den Schimmelgeschmack angenommen, so nimmt man dessen Boden heraus, wäscht es mit heissem Wasser aus und überstreicht die innere Oberfläche leicht mit concentrirter Schwefelsäure, damit dieselbe verkohlt werde. Dann wird das Fass, um ihm die Säure zu benehmen, mit Kalkwasser und hierauf mit reinem Wasser gut ausgewaschen und zuletzt nach dem Trocknen mit Weingeist behandelt. Eben so behandelt man auch schimmlig gewordene Bütten, denn das Auswaschen mit Kalkwasser reicht nicht hin. Das Auswaschen mit Chlorwasser theilt dem Fasse oder der Bütte einen Geruch mit, der sich auch an dem Weine nur nach langer Zeit verliert. (*J. des conn. us. 1833. sept. p. 141.*)

---

7) *Tissot's Verfahren, um dem Gypse und Alabaster grössere Härte zu geben.*

Hr. Tissot der jüngere macht im *Journal des connaisances usuelles*, December 1833, S. 321 folgendes Verfahren bekannt, nach welchem man dem Gypse und Alabaster eine grössere Härte und ein marmorähnliches Aussehen geben, und ihn auch zu Bildhauerarbeiten und zur Lithographie tauglicher machen kann. — Man nimmt die Gypsblöcke, so wie sie aus dem Steinbruche kommen, giebt ihnen mit der Säge, auf der Drehbank oder auf irgend eine andere Weise die gehörige Form, und lässt sie dann 24 Stunden lang auf dem Ofen, in welchem sie gebrannt werden sollen, trocknen. Haben die Stücke nur 18 Linien Dicke, so giebt man sie drei Stunden lang in einen Ofen, der so stark erhitzt ist, als es zum Brod-

backen nöthig ist; ist ihre Dicke hingegen bedeutender, so lässt man sie verhältnissmässig länger im Ofen, um sie hierauf sorgfältig herauszunehmen und abkühlen zu lassen. Nach dem Abkühlen werden die Stücke 30 Sekunden lang in Flusswasser getaucht, hierauf einige Sekunden der Luft ausgesetzt, und dann, je nach ihrer Dicke, neuerdings wieder 2 — 3 Minuten in Wasser eingetaucht. Die auf diese Weise behandelten Stücke werden dann der Luft ausgesetzt, an der sie nach 3 — 4 Tagen die Härte des Marmors erlangen, so dass sie polirt werden können. Will man ihnen eine Färbung geben, so muss diess eine Stunde nach dem zweiten Eintauchen des Gypses in Wasser geschehen. Vegetabilische Stoffe eignen sich am besten zur Färbung, weil sie am leichtesten eindringen. Das Poliren, welches immer die letzte Operation sein muss, geschieht auf dieselbe Weise, auf welche man den Marmor zu poliren pflegt. — Der Alabaster wird nach ebendemselben Verfahren gehärtet; um dem Bildhauer jedoch die Arbeit zu erleichtern, bringt man die Stücke erst dann in den Brennofen, wenn sie bereits aus dem Groben gearbeitet worden. Man kann auf diese Weise dem Gypse oder Alabaster die Härte und Farbe des schönsten Marmors geben, wenigstens versichert diess Hr. Tissot.

Dingl. *polyt. Journ. Bd. LI. S. 75.*

Organische Chemie.

I.

Das Mercaptan, nebst Bemerkungen über einige andere neue Erzeugnisse der Wirkung schwefelweinsaurer Salze, wie auch des schweren Weinöls, auf Sulphurete,

von

Wilhelm Christoph Zeise,
Professor der Chemie zu Kopenhagen.

(Beschluss von S. 418.)

Analytische Untersuchungen.

§. 27.

Das *Quecksilbermercaptid*, welches ich hierzu verwandte, habe ich stets so lange bei ungefähr 100° im schmelzenden Zustand erhalten, bis es nicht weiter an Gewicht verlor; wobei es (wenn reines Mercaptan dazu angewandt worden) unbezweifelt nichts Anderes abgiebt, als lediglich *anhängendes* Wasser *).

Die *Quecksilbermenge* suchte ich zuerst durch deren Ausscheidung zu bestimmen. Das Mercaptid wurde zu dem Ende vollständig zersetzt durch fortgesetzte Digestion mit Königsscheidewasser, und hierauf wurden die Lösungen so lange mit

*) Höchst wahrscheinlich enthält sogar das krystallisirte nicht einmal Wasser; das zuvor geschmolzene ist selbst in feingeriebenem Zustande so wenig hygroskopisch, dass längere Zeit hindurch aufbewahrtes Pulver im Vacuo über Schwefelsäure gewöhnlich nur unbedeutenden Verlust erleidet.

neuen Antheilen von Salzsäure behandelt, als Geruch, und darübergehaltenes Indigpapier (mit einer schwachen Indiglösung gefärbtes Papier) Spuren von Chlor und folglich nicht minder auch von unzersetzter Salpetersäure verriethen; nun erst fällte ich mit einer Auflösung von Zinnchlorür.

1,477 Grm. *Quecksilber-Mercaptid* lieferten bei diesem Versuch

0,903 Grm. oder 61,1874 p. C. Quecksilber.

Da diese Methode aber beinah unumgänglich mit einem Verluste verknüpft ist, so suchte ich die Quecksilbermenge ausserdem noch synthetisch zu bestimmen.

0,409 Grm. wohl getrockneten Quecksilberoxyds wurden mit reinem Mercaptan in bedeutendem Ueberschusse behandelt und das gebildete Mercaptid hierauf einer Wärme von 100° ausgesetzt, bis es aufhörte, an Gewicht zu verlieren. Dieses belief sich alsdann auf 0,6075 Grm. Da nun 100 Th. rothen Quecksilberoxydes 92,678 Th. Quecksilber enthalten, und die verbrauchte Menge folglich 0,37905: so erhält man für 100 Th Mercaptid:

62,395 Quecksilber.

Da die Zersetzung durch Königsscheidewasser, wie bereits angeführt (§. 16.), nicht ohne Verlust von *Schwefel* zu bewerkstelligen ist, so bestimmte ich dessen Menge durch Verbrennen des Mercaptids mit Kupferoxyd in einem gewöhnlichen Verbrennungsrohre. Dem Gemenge mit Kupferoxyd war etwas zuvor geglühetes kohlensaures Natron beigemischt, und eine Lage von Kupferoxyd mit grösseren Mengen kohlensauren Natrons oben aufgeschüttet worden. Die herausgenommene Masse wurde hierauf neuerdings mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron gemischt, in einem Porcellantiegel geglüht, hernach feingerieben, wiederholt mit einer hinreichenden Menge Wasser ausgekocht, endlich die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, und, nachdem mittlerweile das Wenige, was an den Wänden der Verbrennungsröhre sitzen geblieben, mit Königswasser ausgezogen und jener Flüssigkeit zugefügt worden, zuletzt sämmtlich mit Chlorbaryum gefällt und das Gewicht des erhaltenen Sulphats nach Verbrennung des Filters bestimmt.

Es könnte vortheilhafter scheinen, die vollständige Ver-

brennung des Schwefels oder Kupfersulphurets in demselben Rohre, mit Hinterlegung von chlorsaurem Kali vorzunehmen; die Ausführung der Arbeit in dieser Weise hatte mich aber bald belehrt, dass sie keinen wahren Vortheil mit sich führt, weil solche Verbrennungen (wenn man ganz sicher sein will, dass kein Sulphuret zurückbleibt) vollkommen so lange Zeit erfordern, als das Herausnehmen der Masse u. s. w. nach der andern Weise. Die Verbrennung unmittelbar im Tiegel bewerkstelligt, führt hier, wie bei vielen anderen Stoffen, welche schwefelhaltige Dämpfe vor der Glühhitze ausgeben, stets einen bedeutenden Verlust mit sich; wesshalb auch ein Theil der vorgelagerten Schicht in der Röhre mindestens schwach rothglühend sein muss, bevor man das Gemenge selbst erhitzt. Dass neues Brennen und Auskochen mit kohlensaurem Natron weit vorzuziehen sei der Auflösung der Masse in Salpetersäure oder Königsscheidewasser, nach der Behandlung in der Röhre, ist leicht einzusehen; nur ist es räthlich, das Oxyd zu prüfen, wenn man die Ausziehung für vollendet hält, indem man einen Theil in Königswasser auflöst und Chlorbaryum hinzusetzt, oder indem man das Brennen mit etwas chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron u. s. w. von Neuem wiederholt *).

Auf diese Weise erhielt ich von 0,985 Grm. *Quecksilbermercaptid* 1,404 Grm. schwefelsauren Baryt, folglich für 100 Th. des Mercaptids:

19,668 Schwefel.

Die Verbrennungen zur Bestimmung des *Kohlenstoffs* und des *Wasserstoffs* vollzog ich jede für sich **).

*) Das Oxyd behandele ich gerne zuvor durch Brennen mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und von kohlensaurem Natron, so wie durch Auskochen, um es von jeder etwanigen Spur von Schwefel zu befreien. — Das kohlensaure Natron verschaffe ich mir am leichtesten vollkommen rein durch Auslaugen des käuflichen Bicarbonats in feingeriebenem Zustand auf einem Filter mit kleinen Portionen Wassers, bis die nach einiger Zeit austropfende Flüssigkeit, nicht einmal *bei langem Stehen*, nach Uebersättigung mit Salzsäure und Zusatz von Chlorbaryum, auch nicht die geringste Spur von schwefelsaurem Baryt verräth; hierauf presse ich die noch feuchte Salzmasse zwischen Papier aus. Um starkem Aufbrausen beim Verbrennen mit dem Oxyde zu entgehen, wende ich das Salz in zuvorgeglühetem Zustand an.

**) Alle diese und die folgenden ähnlichen Verbrennungen habe ich

Bei der Verbrennung zur Bestimmung des *Kohlenstoffs* wandte ich eine Hinterlage von Oxyd mit chlorsaurem Kali an, um mit deren Hülfe zuletzt die Kohlensäure aus der Röhre austreiben zu können, und gegen eine 6 Zoll lange Vorderlage von blosem Kupferoxyd und vor dieser letztern überdiess noch ein Gemenge von Kupferoxyd und von braunem Bleioxyd, um nämlich desto gewisser die schwefelige Säure zurückzuhalten. Bei der Verbrennung zur Bestimmung des *Wasserstoffs* wandte ich kein chlorsaures Kali an; vor der Vorderlage von Kupferoxyd und von braunem Bleioxyd brachte ich, in eine kleine Ausweitung der Röhre einige zusammengewickelte Zinnspäne ein, um das Quecksilber desto sicherer zurückhalten zu können. Die Vorderlage wurde warm eingebracht; dennoch wurde das Ganze aber noch ausgetrocknet durch wiederholtes Auspumpen und Einlassen von Luft über Chlorcalcium, während die Röhre von heissem Wasser umgeben war. Das Gewicht der Kohlensäure wurde aus deren Raumumfange berechnet und die Einsaugung durch kaustisches Kali bewerkstelligt.

Dergestalt erhielt ich von 0,806 Grm. *Quecksilbermercaptid* 0,429473 Grm. Kohlensäure, was für 100 Th. Mercaptid:

14 733 Kohlenstoff

giebt; und von 1,409 Grm. Mercaptid 0,382 Grm. Wasser, also für 100 Th.

3,008 Wasserstoff.

Wird nun das bei der *einfachsten* Verfahrungsweise erhaltene Resultat für die Quecksilbermenge als das richtigere angenommen, so haben wir für 100 Th. *Quecksilbermercaptid*:

	62,395	Quecksilber,
	19,666	Schwefel,
	14,733	Kohlenstoff,
	3,008	Wasserstoff,
zusammen	99,802;	

woraus klar hervorgeht, dass für Sauerstoff in der Verbindung nichts übrig bleibt. Dieses findet selbst statt, wenn wir die

mit der in meiner Abhandlung: *de chlorido platinae et alcohole vini* etc. (vgl. n. Jahrb. d. Ch. u. Ph. Bd. II. 1831. Hft. 8. S. 440.) beschriebenen Lampe, wodurch ich hinfort mich sehr befriedigt finde, insbesondere nach einigen kleinen Abänderungen hinsichtlich der Grösse und einigen anderen am Behälter, um die Erhitzung des Weingeistes während der Arbeit zu verhüten.

kleinere Zahl für die Quecksilbermenge annehmen, und überdiess stimmen alle Umstände damit zusammen.

Werden diese Zahlen nun mit den respectiven Atomzahlen dividirt, und die hierbei erhaltene Zahl von Quecksilber-Atomen als Einheit angenommen: so erhält man

$$\frac{62,395}{1265,822} : \frac{19,666}{201,165} : \frac{14,733}{76,437} : \frac{3,008}{6,2398}$$

mithin wie

1 : 1,9833 : 3,91033 : 9,78;

welches Verhältniss so nahe kommt

1	MG.	Quecksilber,
2	-	Schwefel,
4	-	Kohlenstoff,
10	-	Wasserstoff,

dass sicherlich, mindestens aus jenem Versuche, geschlossen werden kann, dieses sei die Zusammensetzung des Quecksilbermercaptids.

Die Berechnung giebt hiernach für 100 Th. Quecksilbermercaptid:

Quecksilber	62,163
Schwefel	19,758
Kohlenstoff	15,0148
Wasserstoff	3,0642
	100,0000

Und wenn dieses richtig ist, so haben wir für 1 M.G. Mercaptum:

2	MG.	Schwefel	= 402,330
4	-	Kohlenstoff	= 305,748
10	-	Wasserstoff	= 62,398
		zusammen	770,476

§. 28.

Um dieses nun noch näher zu prüfen, habe ich auch das *Goldmercaptid* analysirt. Ueber die Menge des Goldes habe ich mehr Versuche angestellt, als vielleicht von nöthen; die Veranlassung dazu war besonders die, dass ich das unter verschiedenen Umständen erhaltene Mercaptid dabei zum Theile zu vergleichen suchte.

Da das Verfahren hiebei blos darin bestand, dass ich das gut getrocknete Mercaptid abwägte, durch Erhitzung (zuletzt bei vollem, eine Zeitlang fortgesetztem, Glühen in freier Luft)

zerstörte und hierauf das Gold wieder wägte, alles in demselben Gefässe: so gehört es natürlicher Weise zu der Gattung Bestimmungen, die sich mit beinah all der Genauigkeit ausführen lassen, welche die Wage nur zulässt; und obwohl die, welche ich dermalen im Gebrauche habe, gerade keine von den *ausgezeichnetesten* neuerer Zeit ist: so gehört sie doch zu den sehr guten.

a)	0,110	Grm. Goldmercaptid gaben	0,084	Grm.	Gold
b)	1,242	-	—	- 0,948	-	—
c)	1,153	-	—	- 0,880	-	—
d)	0,414	-	—	- 0,316	-	—
e)	0,448	-	—	- 0,342	-	—

Diess ist für 100 Th. Goldmercaptid

a)	76,363	Th. Gold
b)	76,3285	- —
c)	76,3260	- —
d)	76,3280	- —
e)	76,3392	- —

e) war mit reinem Mercaptan bereitet worden; übrigens waren diese verschiedenen Portionen in mehreren Abtheilungen beim Fällen gesammelt worden, alle aber, während noch ein grosser Ueberschuss von Mercaptan vorhanden war.

Eine, auch blos flüchtige Berechnung lehrt alsbald, dass dieses Resultat bei weitem nicht zusammenstimmt mit einer dem angewandten Chlorid entsprechenden Zusammensetzung, d. h. mit einer Zusammensetzung von 2 MG. Gold auf 3 MG. Mercaptan. Wird das Goldmercaptid aber als eine Verbindung von 2 MG. Gold = 2486,026 und 1 MG. Mercaptan = 770,476 berechnet, so erhält man für 100 Th. Goldmercaptid:

76,34 Th. Gold.

Die Ueberstimmung ist folglich hier so gut als vollkommen.

Chemisch gebundenes Wasser habe ich im Goldmercaptide nicht wahrnehmen können; auch ist es beinah eben so wenig hygroskopisch als das Quecksilbermercaptid.

Um auch in den übrigen Hinsichten die Zusammensetzung des Mercaptums zu prüfen, habe ich wiederum die Mengen jedes seiner Elemente zu bestimmen gesucht; und da eine, übrigens unbedeutende, Abweichung beim Schwefel und beim Kohlenstoff leicht einige Unsicherheit in Hinsicht auf den *Wasserstoff* mit sich führt, wenn nicht die Menge dieses letz-

tern, so zu sagen, für sich selbst fest steht: so stellte ich darüber zwei Versuche an. Das Verfahren war hier wie bei dem Quecksilbermercaptide, mit Ausnahme der Vorlegung von Zinnspänen, welche hier, wie sich von selbst versteht, wegfiel, und der Benützung eines Zusatzes von etwas geglühetem kohlensauren Natron, anstatt des braunen Bleioxydes, um die schweflige Säure zurückzuhalten. Grund hierzu gab, dass ich bei mehreren Gelegenheiten beobachtet hatte, dass das Bleioxyd im Allgemeinen, und das lockere braune Bleioxyd insonderheit, in dem Grade wasseranziehend ist, dass man nicht blos eine längere Zeit als sonst anwenden muss zum Austrocknen der Röhren-Ladung durch die Luftpumpe, und zugleich dafür zu sorgen hat, dass die Stelle, wo das Gemenge mit dem Bleioxyde sich befindet, dabei recht gut erhitzt wird; sondern man muss auch sehr viel Vorsicht beobachten, dass kein Wasser wiederum eingesaugt werde von jener Vorderlage nach dem Verbrennen, was alles, obschon jederzeit in gewissem Grade vonnöthen, doch minder schwierig ist bei Anwendung des geglüheten kohlensauren Natrons. Aber ein Uebelstand ist dabei, dass man dann, wie sich von selbst versteht, genöthigt ist, die gleichzeitige Bestimmung des Kohlenstoffs aufzugeben. Die Stelle, wo das Gemenge des Oxydes mit dem kohlensauren Natron sich befand, hielt ich übrigens fern vom eigentlichen Glühen.

A) 0,791 Grm. gut getrockneten Goldmercaptids gaben dergestalt 0,136 Wasser, was für 100 Th. Mercaptid beträgt:

1,908 Wasserstoff.

B) 0,571 Grm. getrockneten Mercaptids gaben 0,10 Grm. Wasser; diess giebt für 100 Th. Mercaptid:

1,9444 Wasserstoff.

Die Mittelzahl davon ist:

1,9262.

Die Berechnung nach der für das Mercaptum angenommenen Zusammensetzung giebt für 100 Th. Goldmercaptid:

1,916101 Wasserstoff.

Die Menge des *Schwefels* bestimmte ich ganz in derselben Weise, wie bei dem Quecksilbermercaptide.

1,055 Grm. Mercaptid gaben 0,973 geglüheten schwefelsauren Baryt, was für 100 Th. Mercaptid beträgt:

12,724 Schwefel.

Die Berechnung giebt:

12,3547.

Das hierzu angewandte Mercaptid war mit blos gereinigtem Mercaptan bereitet worden und hatte eine etwas gelbliche Farbe; vielleicht rührt desshalb jener, übrigens hier nicht bedeutende, Ueberschuss von einer Spur Schwefelgoldes im Mercaptide her.

Der *Kohlenstoff* wurde ebenfalls in der beim Quecksilbermercaptid angeführten Weise bestimmt.

0,518 Grm. gänzlich farblosen mit *reinem* Mercaptan dargestellten, *Goldmercaptides* gaben 0,1769 Grm. Kohlensäure; und da hierin 0,048914 Grm. Kohlenstoff befindlich, so haben wir durch diesen Versuch für 100 Th. Goldmercaptid:

9,4429 Kohlenstoff.

Die Berechnung giebt:

9,38884.

§. 29.

Als Mittelzahl aus den Resultaten der Versuche mit dem Quecksilbermercaptid und dem Goldmercaptid haben wir also für 100 Th. *Mercaptum:*

Kohlenstoff = 39,200
Wasserstoff = 8,078
Schwefel = 52,876
100,154

Die Formel für dasselbe ist folglich $C_4\ H_{10}\ S_2$, und seine stöchiometrische Zahl, wie bereits schon angeführt: 770,476; diess giebt für 100 Th. *Mercaptum:*

Kohlenstoff = 39,6829
Wasserstoff = 8,0986
Schwefel = 52,2185

Für das *Quecksilbermercaptid* = $Hg + C_4\ H_{10}\ S_2$, dessen Zahl 2036,298 ist, giebt die *Berechnung:*

Quecksilber = 72,163
Mercaptum = 37,837

und der Versuch gab:

Quecksilber = 62,395
Mercaptum = 37,605

Für das *Goldmercaptid* = $Au_2 + C_4 H_{10} S_2$, dessen Zahl folglich 3256,502 ist, giebt die *Berechnung:*

Gold = 76,34
Mercaptum = 23,66

und die Versuche gaben:

Gold = 76,337
Mercaptum = 23,663

§. 30.

Als Beweis für die §. 24 angegebene Zusammensetzung des *Platinmercaptids* kann ich nur Einen Versuch mit einem solchen anführen, welches mit blos gereinigtem Mercaptan dargestellt worden war; auch konnte ich es nur in sehr geringer Menge dazu anwenden. Das Resultat war indess entscheidend, indem nämlich 0,139 Grm. des gut getrockneten Mercaptids 0,086 Grm. Platin lieferten, was für 100 Th. Mercaptid

61,87 Th. Platin

beträgt. *Berechnet* als eine Verbindung von

1 MG.	Platin	= 1233,26
1 -	Mercaptum	= 770,476
	zusammen	2003,736

enthalten 100 Th. Platinmercaptid

61,548 Platin.

Hier gilt daher in soferne dasselbe, wie bei dem Goldmercaptid, als das entstandene Mercaptid nicht gleich gebildet ist dem angewandten Chloride.

§. 31.

Dass das *Mercaptan,* was die Grundbestandtheile anlangt, nur durch 2 MG. Wasserstoff von dem Mercaptum sich unterscheide, folgt auch schon blos daraus, dass es durch trockenen Schwefelwasserstoff (H_2 S) aus dem Quecksilbermercaptide frei, indem dieses Hg S wird; und hiermit übereinstimmend *entstehen* blos Wasser oder Salzsäure bei Einwirkung des Mercaptans auf Quecksilberoxyd oder Quecksilberchlorid.

Bevor ich jene für die Beschaffenheit des Mercaptans entscheidende Thatsache erhalten hatte, stellte ich einen eigentlichen Versuch an, die Wirkung auf das Oxyd betreffend, vornehmlich jedoch, um zu sehen, ob, bei Anwendung von dem

bloss durch Destillation gereinigten Mercaptan, nicht andere Stoffe aufträten; denn es kam mir damals wahrscheinlich vor, dass der auf das Metalloxyd wirkende Stoff nicht frei in dem Aether sich befinde, sondern in wahrer chemischer Verbindung mit einem andern Körper. Ich leitete in dieser Hinsicht den Dampf von gereinigtem Mercaptan so lange auf zuvor sorgfältig getrocknetes Quecksilberoxyd in einer mit Vorlage und Gasleitungsröhre verbundenen Röhre, bis der grösste Theil des Oxyds in Mercaptid verwandelt war; allein ich erhielt dabei, ausser Wasser, nur, und zwar in sehr geringer Menge, einen ätherartigen Körper von derselben Beschaffenheit, wie der, welcher bei den Rectificationen zurückbleibt.

Ich habe ausserdem, zum Ueberfluss, auch noch die Luft untersucht, welche sich bei Einwirkung des reinen Mercaptans auf Kalium entwickelt. Sie wurde über einer Auflösung von Bleizucker gesammelt und gehörig damit zusammengeschüttelt, bis sie dergestalt vom eingemengten Mercaptandampfe befreit war. Nun wurde sie durch einen elektrischen Funken mit ½ Maasse Sauerstoffgas verbrannt, wobei sie vollständig verschwand.

In Folge dieses und des ganzen übrigen hierhergehörigen Verhaltens zusammengenommen ist das Mercaptan also, was die Elemente anlangt $= C_4\ H_{12}\ S_2$; und daferne das Metall in den Metallverbindungen, welche es liefert, wirklich ein selbstständiges Glied ist, so sind unzweifelhaft auch die 2 MG. Wasserstoff des Mercaptans das eine Glied dieser Zusammensetzung. Der systematische Name desselben würde dann *Wasserstoffmercaptid* (Brintmercaptid) oder *Hydromercaptum* sein, seine Formel $H_2 + C_4\ H_{10}\ S_2$, seine stöchiometrische Zahl 782,9556 und 100 Th. würden enthalten:

Kohlenstoff	39,05049
Wasserstoff	9,56345
Schwefel	51,38606

Betrachtungen über die Zusammensetzungsweise der hierhergehörigen Verbindungen.

§. 32.

Ich habe hier in Betreff der Zusammensetzungsweise des Mercaptans die Hypothese gewählt, dass es $H_2 + C_4\ H_{10}\ S_2$,

und dass folglich die Verbindungen, welche ich Metallmercaptide genannt habe, $M + C_4 H_{10} S_2$ seien, weil wir damit das merkwürdige Verhalten des Mercaptans, namentlich mit Kalium, mit gewissen Oxyden und Chloriden, so wie das Verhalten der Mercaptide mit Schwefelwasserstoff, und, wenn man will, mit Kali und mit Säuren, alles in Uebereinstimmung mit dem ganz ähnlichen Verhalten der Schwefelblausäure oder der Blausäure, so wie der Cyanide oder der Sulphocyanide, erklären können.

Dessenungeachtet aber, und obschon es unter allen Umständen eben so zulässig ist, das Mercaptum als besonderes Glied in Verbindungen anzunehmen, wie das Benzoyl, gewisse wasserfreie Säuren u. s. w., wiewohl es noch nicht isolirt dargestellt worden, so veranlasst dieser Umstand doch, wie sich von selbst versteht, überall, dass die Vorstellung mehr eigentlich hypothetisch bleibt, als bei den meisten anderen Verbindungen. Es ist folglich in solchen Fällen, so zu sagen, mehr Spielraum für andere Hypothesen; ja es ist auch grösserer Grund, andere zu prüfen, vorhanden.

Und was nun in diesem Betracht das Mercaptan anlangt, so scheint hier, wie die Sachen jetzt noch stehen, Veranlassung oder mindestens der Ort zu sein, folgende Fragen einer, wo möglich, nähern Prüfung zu empfehlen:

Ist es, wie angenommen:

a) $H_2 + C_4 H_{10} S_2$?

und sind die Metallverbindungen folglich

$M + C_4 H_{10} S_2$?

Oder ist es:

b) $H_2 + C_4 H_8 S + H_2 S$?

und sind die Metallverbindungen folglich:

$H_2 + C_4 H_8 S + M S$?

Oder ist es:

c) $C_4 H_8 + 2 H_2 S$?

und folglich die Metallverbindungen:

$M S + C_4 H_8 + H_2 S$?

Bei der Formel b) würde das Mercaptan nämlich in seiner Zusammensetzungsweise dem Stoffe analog, welchen ich vor einer Reihe von Jahren unter dem Namen *Schwefelwasser-*

serstoff-Schwefelblausäure ($H_2 + C_2 N_2 S_2$) + $H_2 S$ beschrieben habe*), dessen Metallverbindungen, z. B. die Kupferverbindung, sich deutlich verhält wie ($H_2 + C_2 N_2 S_2$) + $Cu S$; und bei der Formel c) träte das Mercaptan in eine Reihe mit dem Chlorwasserstoffäther und demselben verwandten Verbindungen, jedoch mit dem Unterschiede, dass es 2 MG. von der Säure enthält, anstatt dass jene *indifferenten Aetherarten* nur 1 MG. enthalten; und das Mercaptan erhält hierdurch zugleich eine Geschlechts-Analogie mit der Schwefelweinsäure.

Doch giebt es sicher von mehreren Seiten her überwiegende Gründe für die erste Vorstellungsweise; namentlich scheint die Vorstellung, das Metall sei im geschwefelten Zustand in den Mercaptiden vorhanden, nicht zu stimmen mit der Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf dieselben, und die Feuerentwickelung, welche sich bei Zersetzung des Platinmercaptids zeigt, scheint anzudeuten, *dass das Metall erst während derselben in Verbindung trete mit dem Schwefel.*

§. 33.

Unter allen Umständen verdient gewiss der in Betracht gezogen zu werden, *dass die elementare und dergestalt thatsächliche Zusammensetzung des Mercaptans ganz der des Alkohols: $C_4 H_{12} O_2$ entspricht, so dass folglich hier der Schwefel höchst wahrscheinlich die Stelle des Sauerstoffs vertritt, wie bei so vielen Schwefel-Metallverbindungen.*

Ja wir können jetzt eine solche Zusammenstellung mindestens noch einen Schritt weiter verfolgen, da nämlich das, was das Metall vom Mercaptan aufnimmt, nämlich $C_4 H_{10} S_2$, was für eine Vorstellung man sich auch davon machen möge, in derselben Weise dem Holzgeist entspricht, welcher, wenigstens nach Liebig's Analyse, $C_4 H_{10} O_2$ ist. — Endlich ist es wahrscheinlich, dass von den übrigen hierhergehörigen Producten eins 2 MG. Wasserstoff und 1 MG. Schwefel weniger, als das Mercaptan enthalten und folglich die elementare Zusammensetzung $C_4 H_{10} S$ besitzen, sich also dergestalt mit dem Aether $C_4 H_{10} O$ in Parallele stellen werde.

*) *Vgl. Danske Videnskabernes Selskabs naturvidenskab. og mathem. Afh.* 2den D. S. 105 (auch *Jahrb. d. Chem. u. Phys.* Bd. XI. (1824) S. 209.).

Bei solchen Analogien *in Hinsicht auf die elementäre Zusammensetzung* scheint aber auch Grund vorhanden zu sein, Uebereinstimmung *in Hinsicht auf die Zusammensetzungsweise* zu vermuthen, so dass, wenn z. B. der Alkohol (was bis zur jüngsten Zeit allgemein angenommen wurde) $= C_4 H_8 + 2 H_2 O$, wahrscheinlich das Mercaptan ebenfalls $= C_4 H_8 + 2 H_2 S$ ist, und umgekehrt, wenn das Mercaptan $= H_2 + C_4 H_{10} S_2$, möglicherweise auch der Alkohol $= H_2 + C_4 H_{10} O_2$ ist. — Schon die gegenwärtigen Thatsachen scheinen eine solche Vermuthung nicht in dem Grad abzuweisen, dass nicht Grund vorhanden sein sollte, dieselbe durch neue Versuche zu prüfen. *)

Bemerkungen über die Weise, in welcher schwefelweinsaure Salze und Sulphurete auf einander wirken.

§. 34.

Obschon dieser Theil der Untersuchung, nach meinem Plan, eigentlich nicht zum Gegenstande der vorliegenden Abhandlung gehört, vornehmlich weil ich ihn noch nicht mit der Gründlichkeit vortragen kann, als ich hoffe, dass fortgesetzte Versuche mir gestatten werden, so halte ich es doch schon hier für angemessen, einiges darauf Bezügliche näherer Betrachtung anheim zu stellen.

Bei Anwendung von Einfach-Schwefelbaryum und von schwefelweinsaurem Baryt habe ich mich (wie bereits angedeutet im §. 2) davon überzeugt, dass diese einander Mischungsgewicht gegen Mischungsgewicht zersetzen; auch habe ich überdiess bei den Versuchen in verschiedenen Richtungen zu entscheiden gesucht, ob dabei noch etwas *Anderes* als schwefelsaurer Baryt und das ätherartige Product gebildet werde.

Das erste bewerkstelligte ich durch Bestimmung der Menge des schwefelsauren Baryts, welche abgewogene Mengen der zur Anwendung bestimmten Sulphuretauflösung und des gewählten Salzes gaben, und untersuchte dabei, wie viel von einer

*) Ich habe bereits einige hierhergehörige Versuche begonnen, z. B. absoluten Alkohol theils mit Kalium, theils mit Goldoxyd zu behandeln und etwas näher, als bisher geschehen, mindestens bei den mir bekannten Untersuchungen, (z. B. den von Gay-Lussac und Thénard) zu prüfen, was dabei gebildet wird.

sehr verdünnten Auflösung reinen schwefelsauren Kupferoxyds von bekannter Stärke erfordert wurde, um mit einer gegebenen Menge der Sulphuretauflösung, die sich in einem zugepfropften Glase befand *), beim Zutröpfeln nicht länger einen gefärbten Niederschlag mehr zu liefern. Nun brachte ich die Sulphuretauflösung und das Salz in einem solchen Verhältniss zusammen, dass ein bekannter Ueberschuss über 1 MG. des erstern gegen 1 MG. vom letztern vorhanden war. Ich bewerkstelligte hierauf die Destillation mit aller Sorgfalt, um so weit als möglich den Zutritt der Luft abzuhalten, und, nach einige Mal wiederholtem Zusatze von kochendem Wasser, trieb ich endlich alles bis beinahe zur Trockenheit über, um nämlich einer vollständigen Zersetzung des Salzes versichert zu sein. Nun wurde der Rückstand, durch Ausspülen mit kochendem Wasser, auf ein Filter gebracht und so lange ausgewaschen, bis das Durchgelaufene kein Sulphuret mehr verrieth. Von dieser Flüssigkeit, die folglich nun alles unzersetzte Sulphuret enthalten musste, und deren Mass ich bestimmte, untersuchte ich wiederum eine bestimmte Menge in angeführter Weise durch die Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds.

Ich hatte 30 Grm. lufttrocknen reinen schwefelweinsauren Baryts angewandt und eine gesättigte Sulphuret-Auflösung, welche 13,95 Grm. wasserfreien Einfach-Schwefelbaryums enthielt, was 1,984 Grm. mehr war als 1 MG. desselben gegen 1 MG. des Salzes. Zu Folge mehrer gut stimmender Versuche mit der Kupferauflösung zur Bestimmung der Menge des übriggebliebenen Sulphurets, belief dieses sich auf 1,612 Grm., so dass folglich nur $\frac{0,372}{11,966}$ oder sehr nahe $\frac{1}{32}$ mehr als 1 MG. von Sulphuret gegen 1 MG. schwefelweinsauren Baryts verschwunden war, welcher Ueberschuss offenbar der Unerreichbarkeit eines absoluten Ausschlusses der Luft während des ganzen Versuchs zugeschrieben werden muss.

Dass nicht ein höheres Sulphuret als das angewandte dabei erzeugt worden war, mindestens nicht in einigermassen bedeutender Menge, zeigte theils die Farbe der Niederschläge,

*) Ich erhielt dabei, wiederholten Proben zufolge, Resultate, welche mit dem sehr nahe übereinstimmten, welches durch Wägung des von der Lösung gelieferten Sulphats erhalten worden war.

welche die filtrirte Flüssigkeit mit verschiedenen Metallsalzen lieferte, theils der Umstand, dass jene Flüssigkeit, sogar im unverdünnten Zustande nicht bedeutend milchig wurde mit Salzsäure. Und dass das schwefelweinsaure Salz vollständig zerstört worden war, folgte daraus, dass der gerade Weges eingetrocknete Rückstand nichts Kohliges gab, als er durchgeglüht wurde.

Eine Portion der filtrirten Flüssigkeit, welche ich zuerst mittelst frisch gefällten kohlensauren Kupferoxydes, dem etwas Kupferoxydhydrat beigemengt war, vom Sulphurete befreiet hatte, verhielt sich, bei verschiedenen damit angestellten Prüfungen, blos wie eine sehr verdünnte Auflösung von unterschwefeligsaurem Baryt (nicht Kupferoxyd) mit einem geringen Ueberschusse von Baryt.

Die bis zu dem oben angeführten Punct auf dem Filter ausgelaugte Masse wurde hierauf mit kochendem Wasser ausgezogen, so lange dieses noch im geringsten mit Schwefelsäure sich trübte. Das hierbei Aufgelöste, welches nur sehr wenig war, verhielt sich wie unterschwefeligsaurer Baryt. Der Rückstand gab nunmehr im feuchten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure, wie auch mit concentrirter Salzsäure, nur einen unbedeutenden Geruch nach schwefeliger Säure. Das dabei von der Salzsäure Ausgezogene, welches nur sehr wenig war, wurde durch Schwefelsäure getrübt, aber nicht durch Ammoniak; und die hier noch zurückgebliebene und getrocknete Masse gab beim Glühen in einem Glasrohre blos eine Spur von Wasser. — Wurde jener Rückstand zuerst in freier Luft geglüht, so gab er nichts an die Salzsäure ab.

Da nun jene unbedeutende Spur von unterschwefeligsaurem Baryt unbezweifelt der Einwirkung der Luft zugeschrieben werden muss, und da die Wechselwirkung zwischen dem Salz und dem Sulphurete nicht von Gasentwicklung begleitet wird (§. 8): so ist es klar, dass, sofern etwas anderes entstünde, als schwefelsaurer Baryt und das ätherartige Product, dieses sich in dem Wasser befinden müsste.

§. 35.

Schon der Umstand, dass stets etwas Mercaptan bei dieser Wirkung gebildet wird, deutet darauf hin; aber ich habe noch einen Grund diess zu vermuthen.

Ehe ich nämlich noch deutliche Kenntniss von dem Mercaptan erlangt hatte, und von der Weise, den Thialäther vollständig davon zu befreien, analysirte ich eine Portion Aether, welcher mit Einfach-Schwefelbaryum und schwefelweinsaurem Baryt erhalten worden war. Er wurde zuerst durch Zusammenschütteln mit Wasser, dem etwas geschlämmte Bleiglätte zugesetzt worden, behandelt, hierauf mit Chlorcalcium vom Wasser befreiet, nun destillirt, bis nur wenig zurückgeblieben war. (Das specifische Gewicht des Destillats war 0,8449 bei 18° C.)

Ich suchte bei der Analyse dieses Destillats die Menge des *Kohlenstoffs* und des *Schwefels* bei Anwendung von 0,287 Grm. Aether und die des *Wasserstoffs* besonders bei Anwendung von 0,697 Grm. Aether zu bestimmen.

Das Resultat war für 100 Th. Aether:

Kohlenstoff	=	22,2600
Schwefel	=	27,984
Wasserstoff	=	10,8243

was zusammen nur 61,0683 giebt; es bleiben mithin für den *Sauerstoff* 38,9317 übrig. Diess giebt auf

4	MG.	Kohlenstoff
1,91	-	Schwefel
22,68	-	Wasserstoff
5,8472	-	Sauerstoff;

und dieses Verhältniss scheint auf eine Verbindung von $C_4 S_2 H_{24} O_6$ hinzuweisen, und folglich die Elemente zu enthalten von

	1 MG.	Mercaptan
und	6 -	Wasser.

Obwohl nun die unbestimmte Beschaffenheit des Stoffes (denn unbezweifelt enthält der Aether noch eine Spur von Mercaptan, und überdiess ist das, was ich vorläufig Thialäther genannt habe, eine Verbindung von zwei ungleich verdampfbaren Stoffen) und der Umstand, dass jenes Resultat sich nur auf einen Versuch gründet, einige Ungewissheit hinterlässt, so kann ich doch hiernach nicht in Zweifel ziehen, dass mindestens das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Schwefel in jenem ätherischen Producte weit von dem entfernt ist, welches zu erwarten, wenn der Aether und das Sulphat die einzigen Producte wären; denn man sieht leicht, dass dann 1 MG. Schwefel gegen 4 MG. Kohlenstoff vorhanden sein sollte (nämlich

Einfach-Schwefelbaryum = Ba + S und schwefelweinsaurer Baryt = Ba $\ddot{S}$ + ($\ddot{S}$ C_4 H_8 + Wasser).

§. 36.

Ich habe desshalb mit der wässerigen Flüssigkeit, welche mit dem Aether übergeführt wird, einige Versuche angestellt; doch hier beinahe nur in Hinsicht auf die mögliche Gegenwart von Alkohol in derselben. Nachdem sie, mittelst Bleiglätte, vollständig vom Schwefelwasserstoff befreiet worden war (wobei sie zugleich den Mercaptangeruch zum grössten Theil verloren hatte), wurde sie einer Destillation unterworfen, und dabei wurde erst ungefähr $1/_{20}$ aufgefangen, hierauf ungefähr $1/_{16}$ des Rests, beide Portionen bei sehr schwacher Wärme übergezogen, und nacher ungefähr $1/_4$ des Rückstandes bei stärkerer Wärme; aber weder Geruch, noch Geschmack, noch Entzündlichkeit oder Verschiedenheit des specifischen Gewichtes deutete bei einer dieser Portionen auf einen Unterschied, welcher zur nähern Untersuchung eingeladen hätte.

Späterhin, als ich das Mercaptan in diesem ätherischen Producte gefunden hatte, fand ich auch, wie leicht begreiflich, dass jenes wässerige Destillat im rohen Zustande dieses enthält, und da die Menge des Schwefelwasserstoffs hier nur geringer sein kann, so verschwindet der Geruch desshalb selbst bei Anwendung von nur ganz wenig Silberglätte.

Die wässerige Flüssigkeit, welche bei Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelbaryum übergeht, ist stets reich an Schwefelwasserstoff und an Mercaptan. Diese Flüssigkeit giebt, vom Schwefelwasserstoffe durch Bleiglätte befreiet, einen reichlichen citronengelben Niederschlag mit Bleizucker, und schneeweisse Niederschläge in grosser Menge mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und salpetersaurem Silberoxyd; so dass ich dabei sogar die Hoffnung fasste, etwas Mercaptan aus dieser Flüssigkeit gewinnen zu können. Der Silberniederschlag ist aber stets sehr reich an Salpetersäure und der Quecksilberniederschlag an Chlor; auch der Goldniederschlag wird ebenfalls bald chlorhaltig. Bei einigen Versuchen mit diesen Niederschlägen schien es, als ob sie verhältnissmässig reicher an Kohlenstoff wären, als die Mercaptide; aber theils bin ich noch sehr ungewiss, ob sich dieses wirklich so verhält,

theils scheinen die Mengen, in welchen man jene Niederschläge erhält, bei Anwendung des wässerigen Destillates vom Aether aus Einfach-Schwefelbaryum, zu geringe zu sein, um, selbst wenn die Kohlenstoffmengen wirklich grösser wären, zur Erklärung jenes Missverhältnisses zwischen diesem Stoff und dem Schwefel dienen zu können; — dieses Missverhältniss ist mir solchergestalt also noch unerklärlich.

§. 37.

Was nun endlich die Bildung des Mercaptans anlangt, so sieht man leicht, dass das Verhältniss zwischen den Elementen darin hingegen ein solches ist, wie es sein müsste, wenn nichts anderes gebildet würde, als dieses und schwefelsaurer Baryt bei der Wirkung zwischen $Ba\ S + H_2\ S$ und $\dot{Ba}\ \ddot{\ddot{S}} + (\ddot{\ddot{S}} + C_4\ H_8 + \text{Wasser})$. Denn bei der Umwandlung von $Ba\ S + H_2\ S$ in $\dot{Ba}\ \ddot{S}$, wird $H_4\ S_2$ frei und diese zu $C_4\ H_8$ hinzugefügt, giebt $C_4\ H_{12}\ S_2$, was gerade die Elemente von 1 MG. Mercaptan sind.

Allein dass die Wirkung doch nicht ganz von dieser Art ist, scheint theils daraus geschlossen werden zu können, dass eine gerade nicht unbedeutende Entwicklung von Schwefelwasserstoff dabei stattfindet, theils und vornehmlich aber daraus, dass mindestens $1/8$ des ätherischen Products bei Anwendung des Hydrosulphurets kein Mercaptan ist. — Ebenso enthält, wie bereits (§. 5) angemerkt worden, das bei Anwendung von $Ba\ S_2$ erhaltene ätherische Product verschiedene Stoffe.

Es ist sonach merkwürdig, dass die Wirkung hier überall minder einfach zu sein scheint, als diess, nach der gewöhnlichen Vorstellung von einem schwefelweinsaurem Salz, als einem Doppelsalze von schwefelsaurem Alkohol und einem schwefelsauren Salze mit Sauerstoffbase zu vermuthen stand. Möglich indess, dass die Wirkung *ursprünglich* nur besteht in Ausscheidung des einen als vorhanden angenommenen Sulphats, Bildung eines neuen mit der mit dem Alkohol verbundenen Säure u. s. w.; dass hierauf aber eine neue Umsetzung zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel und vielleicht auch Sauerstoff erfolgt, bestimmt durch eine überwiegende Neigung dieser Stoffe, unter den Umständen, welche eben stattfinden, stets zu einer gewis-

sen Verbindung zusammenzutreten; und möglicherweise ist es gerade eine solche herrschende Neigung, welche veranlasst, dass das Mercaptan nicht unverändert vom Gold abgegeben wird. — Wahrscheinlicherweise wird eine nähere vergleichende Untersuchung des Destillates vom Goldmercaptide, und des oder vielleicht der indifferenten Theile vom Aether aus dem Hydrosulphuret und aus dem Einfach-Sulphuret hierüber Aufschluss geben. —

Indem ich aber dergestalt erkenne (und so stark, wie irgend Einer), wie viel noch für die hier begonnene Untersuchung übrig bleibt, so glaube ich doch, dass sie, was das *Mercaptan* anlangt, die wichtigeren Punkte aufgeklärt hat; und da es nun höchst wahrscheinlich ist, dass verschiedene andere Verbindungen als Sulphurete (namentlich gewisse Fluoride, gewisse eigentliche Salze, gewisse Oxyde) in eine ähnliche Wechselwirkung mit den schwefelweinsauren Salzen treten können, und dass auf der andern Seite verschiedene andere mit den schwefelweinsauren Salzen verwandte Zusammensetzungen (namentlich naphthalinschwefelsaure Salze, indigschwefelsaure Salze) sich in ähnlicher Weise verhalten werden, so kann vielleicht das hiermit Begonnene den Grund gelegt haben zu einer Reihe nicht unwichtiger Untersuchungen.

II.

Ueber die Bildung organischer Materie in der wässrigen Rhabarbertinctur,

von

Friedrich Kuetzing.

Wenn wässrige Rhabarbertinctur mit noch so viel Sorgfalt, bei genauester Befolgung der Vorschrift, welche die Preussische Pharmacopoe angiebt, bereitet wird, so sieht man sie dennoch immer, nach längerer oder kürzerer Zeit, trübe werden. Diese Trübung verstärkt sich nach und nach immer mehr und bald darauf ist die Tinctur verdorben.

Untersucht man den Niederschlag, der sich am Boden der Gefässe, in welchen sich diese Tinctur befindet, absetzt, unter dem Mikroskope, so findet man, dass er aus einer unendlichen Menge kleiner mikroskopischer Kügelchen besteht, welche den Sporen einiger Pilze (z. B. *Achitonium*) und Algen gleichen. Diese Kügelchen sind Schleimkügelchen, welche sich aus dem Schleime der Rhabarber erzeugen und als eine besondere organische Bildung zu betrachten sind, ähnlich derjenigen, welche sich auch in einigen destillirten Wässern, z. B. im Baldrianwasser, und in andern Gegenständen erzeugt, und wovon ich eine ähnliche schon in der *„Linnaea“* 1833 Hft. 3 als *Cryptococcus mollis* beschrieben habe. Die Entstehung dieser Schleimkügelchen wird in der wässerigen Rhabarberinfusion durch den Zusatz von einfach kohlensaurem Kali sehr unterstützt, und dauert so lange fort, als sich noch etwas von dem die Erzeugung derselben bedingenden Schleim in der Flüssigkeit vorfindet. Diese Kügelchen vermögen jedoch nicht lange ihr Dasein zu behaupten; nach kurzer Zeit schon hören sie auf zu vegetiren und verwesen, wobei dann aber zugleich auch die ganze überstehende Flüssigkeit, die bisher noch unverdorben war, eine Veränderung erleidet, indem sie ihre dunkelbraune Farbe verliert und immer heller wird. Beobachtet man den Zeitpunkt genau, wo sich keine Schleimkügelchen mehr bilden, so kann man das Verderben der Tinctur verhüten, wenn man sie jetzt recht vorsichtig durch doppeltes Papier filtrirt; die Schleimkügelchen bleiben auf dem Filter zurück und die Flüssigkeit geht klar hindurch. Da sie auf diese Weise von der Ursache des leichten Verderbens befreit ist, so hält sie sich nunmehr lange Zeit unverändert und bleibt vollkommen klar.

Hierauf gründet sich eine von mir etwas abgeänderte Methode der Bereitung der *Tinctura rhei aquosa*, die ich seit mehreren Jahren mit gutem Erfolge benutze.

Wenn man gleich beim Infundiren der Rhabarber mit kochendem Wasser, das Kali hinzufügt (wie es die Pharmacopoeen vorschreiben), so kommt man zwar ebenfalls zum Ziele, wenn man nach dem Coliren der Infusion und nach dem Zusatze des Zimmtwassers zur Colatur, dieselbe einige Zeit hinstellt, die Bildung der Schleimkügelchen abwartet und nun filtrirt; es gelingt diess jedoch unter diesen Umständen nur in

sehr unvollständiger Weise, da der Zeitpunkt, wo die Schleimkügelchen sich zu bilden aufhören, schwer zu treffen ist. Hat man aber nicht lange genug gewartet, so geht der, noch in der Infusion aufgelöste, Schleim mit durch das Filter, und eine geringe Menge desselben kann von Neuem die Bildung einer grossen Menge Schleimkügelchen veranlassen. Lässt man die Tinctur hingegen nur einige Tage länger stehen, ehe man filtrirt, so ist sie dem baldigen sichern Verderben unterworfen.

Sicherer gelangt man zum Ziele, wenn man die Rhabarberinfusion mit blossem reinen Wasser, ohne Zusatz von kohlensaurem Kali, bewerkstelligt, und dieses erst nach dem Coliren der Infusion, nebst dem Zimmtwasser, hinzusetzt *). In dieser Weise geht die Bildung der Schleimkügelchen schneller von Statten, und es genügt schon, dieselbe in einem nur ganz locker mit Papier bedeckten Gefässe vier bis fünf Tage lang hinzustellen. Während dieser Zeit wird fast aller Schleim in diese Kügelchen umgewandelt. Zwar geschieht diess in der warmen Jahreszeit vollständiger und rascher als in der kalten; im Winter aber kann man die Bildung der Schleimkügelchen, durch die Ofenwärme beschleunigen. Nach vorsichtigem Filtriren wird man eine vollkommne klare, dunkelrothbraun gefärbte Tinctur erhalten, die sich lange Zeit unverändert aufbewahren lässt.

Da der Schleim auf diese Weise, ohne grosse Künstelei, sämmtlich daraus entfernt wird, so ist es ganz gleich, ob der Rhabarberauszug viel oder wenig Schleim aufgenommen hatte.

*) Es ist den meisten praktischen Pharmaceuten wohl nicht unbekannt, dass geringe Quantitäten Borax diese Bildung von Schleimkügelchen vollständig verhindern; kaum 1 Quentchen und vielleicht noch weniger ist auf 1 Pf. Tinctur erforderlich, um sie vollkommen gegen jenen Schleimabsatz zu verwahren und die Tinctur ganz klar zu erhalten. Nur etwas oxalsaurer Kalk scheidet sich dann allmählig aus. Warum wird diese bekannte Erfahrung nicht von den Verfassern der Pharmacopöen benützt? Sollten medicinische Gründe dagegen geltend gemacht werden? Uns dünkt, als wirke der Borax ähnlich, nur ungleich milder als das kohlensaure Kali, und der Zusatz dieses letzteren, besonders in so geringer Quantität, sei ganz gefahrlos. Dieser Gegenstand erinnert übrigens an Dutrochet's neuere Versuche über die Schimmelbildung, worauf wir gelegentlich einmal zurückkommen werden.

D. Red.

Desshalb ist es auch erklärlich, warum es mir gelang, eine ebenfalls gute Rhabarbertinctur herzustellen, wenn ich die Rhabarber, anstatt zu infundiren, stark auskochte, und den Rückstand des Decocts noch dazu stark ausdrückte, während man das Ausdrücken des Rückstandes sonst zu vermeiden sucht.

Eine auf diese Weise bereitete Rhabarbertinctur habe ich sechs Wochen hindurch aufbewahrt, und selbst der letzte Tropfen derselben war noch vollkommen klar. Ein Haupterforderniss dabei ist jedoch, dass die Standgefässe vor jedesmaligem Wiederanfüllen auf's Genaueste gereinigt werden.

Ihrer Natur nach gehören die Schleimkügelchen der Rhabarbertinctur zu den Algen; sie gehören zu meiner Gattung *Cryptococcus*, und ich nenne sie *Cryptococcus infusionum* *); es reiht sich diese Gattung an die Algengattungen *Palmella* und *Protococcus* an. (Vgl. *Linnaea* 1833. Hft. 3.)

*) Der Herr Verfasser, ein tüchtiger praktischer Pharmaceut, den das pharmaceutische Institut zu Halle eine Zeitlang zu seinen fleissigsten und ausgezeichnetsten Mitgliedern zählte, beschäftigt sich in seinen Mussestunden mit vielem Glücke vorzugsweise mit Erforschung niederer Gebilde der Pflanzenwelt. Einen Theil der Früchte seiner Studien bietet er fortlaufend den Freunden dieses interessanten Zweiges der Naturwissenschaft dar in seinen *Algarum aquae dulcis germanicarum* Dec. I — VI. (Halis Saxonum, in commissis C. A. Schwetschkii et fil. 1832 u. 1833. 8.) welche sich des Beifalls ausgezeichneter Sachkenner erfreuen.

D. Red.

Metallurgie.

I.

Beschreibung des Gold-, Silber-, Blei- und Kupferausbringens auf den königl. ungarischen Hütten zu Fernezely (Nagybánya), Kapnik, Felsöbanya, Laposbanya, Olahlaposbanya und Borsa,

von

Carl Kersten,
Assessor bei'm Königl. Sächs. Ober-Hüttenamte.

(Fortsetzung von S. 245.)

Armverbleiungslechschmelzen mit Bleivorschlag.

Dieser Arbeit unterwirft man diejenigen Leche, welche von Armverbleiungsbeschickungen fallen, wenn diese nur 1quentlich im güldischen Silber gemacht werden konnten. — Auch werden derselben solche Leche zugetheilt, welche von einer fehlerhaften Armverbleiung kommen, bei welcher die Kiese zuvor unvollständig verröstet worden waren, und wobei sehr arme Leche in grosser Menge erhalten werden.

Diesen geringhaltigen Armverbleiungslechen schlägt man das Ausbrenngekrätz zu und verröstet beide Producte mit 2 Feuern mit Holz. — In dem 1sten Feuer betragen die Röstkosten p. Cntr. Lech $1\frac{1}{2}-1\frac{3}{4}$ Krzr., in dem 2ten 1 Krzr. Zu diesen zugebrannten Producten schlägt man, zur Minderung des hitzigen Flusses, nach Beschaffenheit der Umstände, 20 bis 40 p. C. Armverbleiungsschlacken und verschmelzt sie über Halbhohöfen. — Die Form erhält bei diesem Schmelzen 12 Zoll Höhe und 4 Grad Fall. — Der Ofensumpf ist 17 Zoll tief, auf der Sohle 16 Zoll lang, aber nur 8 Zoll breit; beim Auge dagegen 30 Zoll lang und 16 Zoll breit.

Das Zumachen geschieht mit schwerem Gestübe aus 3 Theilen Lehm und 1 Theil Kohle.

Zur Entsilberung wendet man bei diesem Schmelzen 6 bis 7 p. C. solcher Armverbleiungswerke an, welche nicht treibewürdig ausgefallen sind. — Man trägt sie in Parthien nach zuvorigem Abwärmen, nach jedem Abstich, in den Ofensumpf, wobei vor die Düse ein Formlöffel auf einige Augenblicke gelegt wird.

In einem Wochenwerke von 13 Schichten werden durchschnittlich 360 bis 400 Cntr. der gedachten verrösteten Leche mit einem Kohlenverbrand von 20 bis 25 Säumen = 250 bis 310 Wiener Cubikfuss pro 100 Ctr. durchgestochen.

Ausbringen.

Es wurden hiervon erhalten:

1) 80 p. C. von dem in der Beschickung incl. des Vorschlagsbleies enthaltenen Blei; dasselbe ist nunmehr bis auf 12 bis 16 Loth in güldischem Silber angereichert und wird vertrieben.

2) Stein, — Armverbleiungsrepetitionslech genannt. — Man erhält 15 bis 20 p. C. von der in die Beschickung genommenen Quantität Leche. Ihr Metallgehalt ist von jenen früheren abhängig, beträgt aber gewöhnlich 2¼ Loth in güldischem Silber, 5 Pfd. in Blei und 23 Pfd. in Kupfer.

Diese Leche werden in Bezug auf ihren grösseren, oder geringern Gold- und Kupfergehalt entweder zur Kupferauflösung oder zur Reichverbleiung verwendet. —

3) Ausbrenngekrätz. Die Quantität, welche von diesem Producte erhalten wird, beträgt 6 bis 8 p. C. — Es wird nach seinem Metallgehalt geschieden, indem die grossen festen Stücken gewöhnlich goldreicher sind.

Das reichere Gekrätz wird, wenn der Goldgehalt grösser als 2 Den. pro Mark güldischen Silbers ist, zur Reichverbleiung, das ärmere dagegen zum nächsten Lechschmelzen zugeschlagen. —

Die von dieser Arbeit fallenden Schlacken betragen 50 bis 70 p. C., sie werden wegen ihrer Unhaltigkeit über die Halde gestürzt.

Die Metallabgänge betragen bei diesem Schmelzen sowohl beim Golde, als beim Silber 1 p. C., dagegen findet gewöhnlich ein geringer Blei- und Kupferzugang statt.

Dieses Lechschmelzen ist mit vielem Vortheil verbunden, denn es werden hierdurch nicht allein die grossen Quantitäten dieses Productes auf $^1/_6$ mit geringen Kosten reducirt, sondern auch noch die nicht treibewürdigen Armverbleiungswerke auf einen treibewürdigen Gehalt gebracht. —

Armverbleiungslechschmelzen mit Glättvorschlag.

Diese Arbeit wird vorzugsweise in Kapnik betrieben, indem man daselbst Armverbleiungsleche mit einem zu hohen Goldgehalt erhält, als dass ihre Zutheilung zur Reichverbleiung zweckmässig erschiene. —

Diese Leche werden nach sorgfältiger Verröstung mit 2 bis 3 Feuern mit 40 bis 50 Ctr. Reichverbleiungsschlacken über Halbhohöfen verschmolzen. Zur Entsilberung wendet man 15 bis 20 p. C. reiche Glätte an, welche 3 Qt. bis 1 Loth güldisches Silber enthält. —

Man beabsichtiget durch diese Arbeit 80 bis 90 p. C. Gold und 60 bis 70 p. C. Silber aus jenen reichen Armverbleiungslechen auszuschmelzen, und in die Verbindung mit Blei zu bringen; ferner das Steinquantum auf $^1/_6$ zu reduciren und dieses Product in Kupfer dergestalt anzureichern, dass die von dieser Arbeit fallenden Leche nicht mehr dem Silberschmelzprozesse unterworfen zu werden brauchen, sondern sogleich der Kupferentsilberung, auch wohl dem Kupferauflösungslechschmelzen übergeben und zugetheilt werden können.

Auch wird durch diese Arbeit die Reduction der reichen Glätte beseitigt. —

Bei dem Zumachen der Oefen giebt man der Form 16 Zoll Höhe und 3 Grad Fall, macht den 18 Zoll tiefen Ofensumpf auf der Sohle 16 Zoll lang und 10 Zoll breit, beim Auge dagegen 30 Zoll lang und 18 Zoll breit. Zum Ausschlagen desselben wird mittleres Gestübe aus 2 Theilen Lehm und 1 Theil Kohle verwendet.

In einem Wochenwerke werden 340 bis 360 Ctr. Beschikkung durchgeschmolzen. Der Kohlenaufwand beträgt pro 100

Ctr. derselben circa 200 Säume. Man erhält bei dieser Arbeit folgende Producte:

Ausbringen.

1) Werke, welche 80 bis 90 p. C. des in der Beschickung enthaltenen Bleies betragen. Sie enthalten gewöhnlich 10 bis 17 Loth güldisches Silber und haben 65 bis 70 p. C. desselben aus den Lechen aufgenommen. Diese Werke werden vertrieben.

2) Stein — Armverbleiungsrepetitionsleche genannt. Ihre Menge beträgt 20 p. C. von den in die Vormaass genommenen Lechen. Je nachdem diese Letzteren ärmer, oder reicher an güldischem Silber waren, enthalten sie 3 bis 6 Loth güldisches Silber, 10—15 Pfd. Blei und 24 bis 40 Pfd. Kupfer.

Diese Leche werden nach Maassgabe ihres Metallgehaltes auf verschiedene Weise weiter verarbeitet. — Wenn sie von einer goldarmen Beschickung gefallen sind, so werden sie zugebrannt und zur Kupferauflösung genommen. Kommen sie im Silbergehalt nicht höher, als auf 2 bis 3 Loth, aber im Kupfer auf 40 Pfd. und darüber, so setzt man sie dem Kupferauflösungslechschmelzen zu. — Im 3ten Falle, wenn diese Leche von goldreichen Beschickungen fielen, werden sie der Reichverbleiung übergeben. — Eine gleiche Bewandtniss, wie mit den Lechen, hat es auch mit dem

3) Gekrätz, von welchem man jedoch nur circa 3 p. C. erhält. Es wird geschieden probirt nach seinem resp. Metallgehalt der einen oder der anderen der gedachten Schmelzoperationen zugetheilt. —

4) Schlacken. Der Schlackenfall von der gesammten Beschickung incl. der zugetheilten Reichverbleiungsschlakken, beträgt 60—70 p. C. — Halten diese Schlacken über 1 Den. in güldischem Silber, so werden sie dem Schlackenschmelzen übergeben, im entgegengesetzten Falle aber über die Halde geworfen.

Auch bei dieser Manipulation lassen sich die Metallabgänge nicht genau ermitteln. Dieses ist, wie bei mehreren früheren Arbeiten in der Unsicherheit der kleinen Probe von Lech und

Glätte begründet. Der Ausfall zeigt, dass die kleine Probe den Gehalt an edlem Metalle zu gering angiebt, denn statt Abgängen finden gewöhnlich Zugänge statt; aber auch der Bleiverbrand beträgt oft nur 2 — 4 p. C., obgleich er jedenfalls in der Wirklichkeit höher ausfällt.

Reichverbleiungslechschmelzen.

In der Beschreibung der Reichverbleiung wurde bei der Entwerfung der Beschickung erwähnt, dass hier zuweilen Umstände eintreten, welche verhindern, derselben einen solchen Metallgehalt zu geben, dass der davon fallende Stein sogleich der Kupferauflösung übergeben werden kann. — Es wurde ferner bemerklich gemacht, dass es in dem gedachten Falle nothwendig erschiene, diese Leche für sich zu verschmelzen, um ihr Quantum auf die Hälfte zu reduciren. —

Dieses geschicht durch gegenwärtige Arbeit. — Die hierzu verwendeten Leche halten 6 — 8 Pfd. Kupfer, 10 — 16 Pfd. Blei und 4 — 6 Loth güldisches Silber. Sämmtliche Leche werden verröstet, mit dem Unterschied, dass die, welche weniger Kupfer enthalten, mehrere Feuer, als die höher haltigen bekommen. —

Man verröstet nämlich

die	Leche	von	16 — 18	Pfd.	Kupfergehalt	mit	1 Feuer,
-	—	-	11 — 15	-	—	-	2 —
-	—	-	6 — 10	-	—	-	3 —

Die zugebrannten Leche werden mit

5 p. C. Eisengranalien und

30 p. C. Schlacken von der Kupferauflösung, desgl. mit 30 — 40 p. C. armen Werken beschickt, welche, wie bei den früheren Manipulationen mehrfach erwähnt, nach jedem Abstiche bei dem Auge in den Sumpf gelassen werden.

Die Form wird bei diesem Schmelzen 14 Zoll hoch mit 3 Grad Fall gelegt.

In einem Wochenwerke verarbeitet man 350 Ctr. der verrösteten Leche und hat auf 100 Ctr. derselben 30 — 35 Säume Kohlenverbrand. —

Ausbringen.

Es wurden durch diese Schmelzoperationen gewöhnlich erhalten:

1) 93 p. C. Werke. Zuweilen kommt es aber vor, dass, wenn der Bleigehalt der Leche durch Probe zu gering angegeben worden ist, 100 — davon ausgebracht werden.

Der Gehalt der Werke variirt nach Maassg Metallgehaltes der verschmolzenen Steine von 9 - 15 Loth in güldischem Silber. Interessant ist es hen, dass durch diese Operation fast alles in den enthaltene Gold in die Werke, die vertrieben geht. —

2) Reichrepetitionsleche. Ihre Quantität differirt eben und hängt von der ein- oder mehrfachen Verröst Leche ab. — Durchschnittlich werden 40 — 60 p halten. Sie kommen auf 25 — 35 Pfd. Kupfer, 6 — Blei und 3 $\frac{1}{2}$ Loth Silber, welches letztere nur von Gold zeigt. Ihre weitere Zugutemachung g durch die Kupferauflösung, dessgleichen auch die krätzes, welches wohl auch dem nächsten Lech zen in einzelnen Fällen zugetheilt wird.

Die Schlacken schlägt man bei dem Auflösungslechs zen zu. Die Metallabgänge betragen bei dem Blei 1 — 4 bei dem Kupfer 2 p. C., sind aber ebenfalls aus den angeführten Gründen der Wahrheit nicht entsprechend, erfolgen auch nicht selten Zugänge an edlen Metallen. —

Schlackenschmelzen.

Bereits oben bei der Armverbleiung habe ich die G auseinandergesetzt, welche Herrn von Svaizér bew die Zugutemachung der reichen Schlacken, welche von M pulationen fallen, die reiche Beschickungen verarbeiten, d Zuschlagen zu anderen Schmelzoperationen gänzlich zu werfen. Aus einer am angeführten Orte mitgetheilten Bere nung resultirte, dass durch jenes Zuschlagen grosse Verl an Gold herbeigeführt werden. Da man jedoch die reic Schlacken nicht absetzen kann, ohne empfindliche Metallverl zu erleiden, so hat Herr von Svaizér ein eigenes Schlack schmelzen eingeführt, welches hier nicht unbeträchtliche Vor theile mit sich bringt und in vieler Beziehung empfehlungs werth ist.

r Schlacken, die nur $1\frac{1}{2}$ Den. güldisches Silber im
llen, werden noch mit Vortheil, wenn sie von gold-
eschicken gefallen sind, überschmolzen.

Verschmelzung geschieht über Hohöfen mit 2 For-
Die eine liegt 24 Zoll über dem Heerdstein mit 2

ber die Zweckmässigkeit zwei oder mehrförmiger Oefen bei
- und Bleihüttenwesen sind die Meinungen der Sachverstän-
wie die Erfahrungen, welche hierüber auf verschiedenen
gemacht wurden, sehr verschieden.

eiberg hat man zu verschiedenen Zeiten hierüber Versuche
aber stets fand man das Schmelzen in einförmigen Oefen
r. —

letzte derartige Versuch wurde im Jahre 1830 auf den Muld-
unternommen, lieferte aber ebenfalls ein ungünstiges Resul-
stellte den Versuch (vgl. Jahrbuch für den Sächs. Berg- und
an auf 1831) mit einem Ofen an, welcher durch ein kräf-
lindergebläse gespeist wurde. Die Formen wurden in der
ner in gleicher Höhe, bald parallel, bald so, dass der Wind sich
musste, gelegt; aber in beiden Fällen mit ungünstigem Erfolg.
setzte zwar in diesem Ofen in einer bestimmten Zeit und so
noch in gutem Zustande war, mehr Erz durch, und erhielt
reine Schlacken, wie bei den Oefen mit einer Form; allein
tenaufwand stieg zu bedeutend und um so mehr, je mehr man
rmen aus der parallelen Lage brachte, indem sich dann die
ung wieder minderte.

Überdiess wollte es auch nie gelingen, auf diese Weise lange
nen und einen gleichmässigen Schmelzgang zu erlangen. Die
Campagne dauerte 55 Tage, zwei andere waren noch kürzer.
ete sich nämlich zwischen beiden Formen, vorzüglich als solche
aufend lagen, ein sogenannter Mann von halb geschmolzener
ckungsmasse, welches, nebst der starken Nasebildung, den Ofen
achen drohte.

ei dem Versuche, diesem Uebel durch ein verändertes Satzver-
s vorzubeugen, oder ihm abzuhelfen, hatte man sofort mit
handnehmung des Feuers zu kämpfen; die Formen schmolzen
ab, das Futtergemäuer wurde zerstört, und der Schacht versetzt.
urch wurde der Luftstrom verändert, erhielt falsche Richtungen
die Schmelzung musste eingestellt werden. — Ganz entgegenge-
e Resultate hat man auf der königl. Antonshütte erhalten. Hier
det man 2 Formen bei der Roharbeit mit grossem Vortheil an.
giebt ihnen eine solche Lage und Richtung, dass die eine Form
ll höher als die andere zu liegen kommt und die tieferliegende
von 20 Zoll, von der Vorheerdkante weggerechnet, ein-
rend die erste 23 Zoll hoch liegt. Die Luftstrahlen stossen
um nicht zusammen, sondern verursachen ein wirkliches

Grad Fall, die andere 26 Zoll mit 3 Grad Fall. Dem Ofensumpf giebt man 16 Zoll Tiefe, beim Auge 28 Zoll Länge und 16 Zoll Breite und auf der Sohle 16 Zoll Länge und 10 Zoll Breite. —

Das Zumachen geschieht mit leichtem Gestübe, aus 1 Theil Lehm und 2 Theilen Kohlenstaub, ohne Stichholz. —

Zur Ansammlung und Aufnahme der in den Schlacken enthaltenen edlen Metalle wendet man silberarme, wo möglich ungüldische, aber schwefelreiche Kiese an, im Verhältniss von 8—10 Ctr. zu 100 Ctr. Schlacken.

In einem Wochenwerke werden 1600—2000 Ctr. dieser Beschickung durchgesetzt. — Auf 100 Ctr. derselben sind 10—12 Säume = 125—130 Wiener Cubikfuss Kohlen erforderlich. Bei diesem Schlackenschmelzen werden durchschnittlich 8 p. C. Werke erhalten, wenn Reichverbleiungsschlacken beschickt waren. Diese sind dann sehr reich, halten 12—24 Loth güldisches Silber und werden vertrieben; — ferner circa 3 p. C. Stein, Schlackenlech genannt. Der Gehalt dieses Productes ist, nach der Art und resp. Reichhaltigkeit der verschmolzenen Schlacken, sehr different. — Er beträgt von 1—8 Pfd. Kupfer, 2—10 Pfd. Blei und 1½—4 Loth güldisches Silber. —

Dieser Schlackenlech wird von anderen Manipulationen fallenden Steinen, mit welchen er im Metallgehalte gleichkommt, bei der weiteren Verarbeitung zugeschlagen; dasselbe geschieht auch mit dem Ausbrenngekrätz. — Die Schlacken zeigen gewöhnlich nur Spuren von edlem Metalle, und werden abgeworfen. Der durch gedachtes Schlackenschmelzen erlangte Gewinn an güldischem Silber wird hier als ein Zugang betrachtet, indem man annimmt, dass die Metallgehalte der Schlakken der Operation selbst nicht angerechnet, gleich wie sie jenen Schmelzarbeiten, von welchen die Schlacken herrühren, nicht zu Gute gerechnet werden können.

Dieses Schlackenschmelzen bringt hier noch Gewinn mit

Kreuzblasen. Im Jahre 1838 versuchte man bei der Roharbeit mit Einer Form zu schmelzen, allein mit Nachtheil, denn es zeigte sich hierbei nicht nur eine geringere Förderung, sondern auch ein grösserer Aufwand an Koaks. Gleichzeitig wurde der Ofen sehr bald zu und musste in Kurzem ausgebrannt werden.

sich; ob diess der Fall aber auch auf anderen Hüttenwerken sein würde, ist sehr unbestimmt. Denn nicht allein von dem Gehalte der Schlacken ist es abhängig, ob ihre Verschmelzung gedeckt oder vielleicht hierdurch noch einiger Gewinn erzielt werde, sondern auch von vielen anderen Umständen, namentlich von dem Preise des Brennmaterials, den resp. Arbeiter- und Schmiedelöhnen, und der Leicht- oder Strengflüssigkeit selbst etc. —

Es ist daher stets Erforderniss, da, wo man ein ähnliches Schlackenschmelzen einführen will, eine sorgfältige Berechnung der Kosten zuvor anzustellen; hierbei dürfen jedoch nur das Brennmaterial, die Arbeiterlöhne und Schmiedekosten in Anschlag gebracht werden, wohl aber nicht Directions-Regie und allgemeine Kosten, da diese auch ohne das Schlackenschmelzen statt finden. —

Die hiesigen niedrigen Preisse des Brennmaterials und der Löhne begünstigen diese Schlackenschmelzung hier sehr, denn im ganzen hiesigen Distrikte kostet der Saum = 12,4 W. Cubikfuss ganz vorzüglicher birkener Kohlen nur 16 — 23 — 25 Krzr. C. M., also im Durchschnitt 5 Gr. 6 Pf. sächs. Man bezahlt eine 12stündige Schmelzerschicht mit 27 Krzr., eine Vorlauferschicht mit 16 — 20 Krzr., und an Schmiedearbeiter auf 1 Wochenwerk pro Ofen 1 Fl. 30 Krzr.

T r e i b e a r b e i t.

Die von den beschriebenen Manipulationen fallenden Werke werden zur endlichen Darstellung des güldischen Silbers auf Treibeheerden, die in ihrer Einrichtung ganz den Niederungarischen gleichen, vertrieben. —

Man setzt 100—120 Ctr. Werke, welche 9—24 Loth güldisches Silber und darinnen pro Mark 8—13 Den. Feingold halten, auf einmal auf. Der Heerd wird aus künstlichem Mergel, welcher, wie mir eine chemische Analyse zeigte, circa aus 4/5 kohlensaurem Kalk und 1/5 Thon besteht, geschlagen.

Zur Vertreibung von 100 Ctr. Werke incls. des Ausäthmens des Heerdes, sind 4 Cubik-Klaftern Holz erforderlich.

Man treibt die Blicksilber gewöhnlich bis auf 15 Loth, 15 Grän. — Sie wurden zur Zeit, als ich in Nagybánya war,

über Pesth nach der Münze zu Kremnitz geschickt, wo sie geschieden und verprägt wurden. —

Ausbringen.

Von einem Treiben werden noch erhalten:

1) 30 p. C. reiche Glätte von 2 Quent bis 1 Loth güldisches Silber. — Diese Glätte nimmt man theils als Vorschlag zu dem Lechschmelzen, theils reducirt man sie zu Armblei.

2) 65 p. C. arme Glätte mit $\frac{1}{2}$—1 quentl. güldischem Silber. — Sie fällt in der ersten Hälfte des Treibens, hält am wenigsten güldisches Silber, und wird entweder, als Kaufglätte in den Handel gebracht, oder zu Kaufblei reducirt. Auf den Hüttenwerken, wo nur wenig Bleigeschicke in die Einlösung kommen, verwendet man die Glätte zur Kupferauflösung.

3) 15 p. C. Heerd mit 45—55 p. C. Blei und 2—3 Loth güldischem Silber. — Dieser wird, da er in seinem Gehalt den reichen Bleischliechen ähnlich ist, mit diesen gemeinschaftlich durch die Reichverbleiung zu Gute gemacht. —

Die Metallabgänge bei dem hiesigen Treiben betragen bei dem Blei 10—11 p. C. und $\frac{1}{2}$—1 p. C. bei dem güldischen Silber. — Der Verlust an letzterem wird jedoch durch den bei der Glättereduction stattfindenden Zugang, welcher in der fehlerhaften kleinen Probe begründet ist, grösstentheils gedeckt. (In Freiberg beträgt der Bleiverlust, beim Abtreiben, ziemlich genau 8 p. C.) —

Glättfrischen.

Es wird hier ein Theil der erzeugten Glätte verfrischt, theils zur Darstellung von Kaufblei, theils um für das Auflösungsschmelzen ein an güldischem Silber sehr armes Blei zu erhalten. —

Diese Arbeit wird über Halbhohöfen betrieben, die mit schwerem Gestübe zugestellt werden. — Die Form wird 14 Zoll hoch mit 3 Grad Fall gelegt. — Der Ofensumpf erhält 18 Zoll Tiefe, eben so viel Länge und 10 Zoll Breite auf der

Sohle, beim Auge dagegen 34 Zoll Länge und 20 Zoll Breite.

Der Glätte setzt man die von den Probirern an die Hütte abgelieferten Kapellen zu. — Die Arbeit geht lebhaft mit heller Form und Gicht. — Die abfallenden Schlacken werden wegen ihres Bleigehaltes in demselben Ofen nochmals durchgeschmolzen.

Das Aufbringen mit Inbegriff des Schlackenrepetirens beträgt in einem Wochenwerke 350 bis 400 Ctr. Glätte.

Der Kohlenverbrauch beläuft sich für 100 Ctr. Glätte auf 30 bis 35 Säume, was gegen andere Hüttenwerke, namentlich gegen Schlesien, sehr viel ist, wo man 100 Ctr. Glätte mit 40 Cubikfuss Koaks verfrischt. Man bringt die Glätte zu 90—91 p. C. incl. des Schlackenrepetirens aus, welches eine gute Arbeit zeigt; das Frischblei ist 2—3 quentl. an güldischem Silber.

In gewissen Fällen, wo die reiche Glätte nicht unmittelbar angewendet werden kann, oder der Vorrath an Vorschlagsblei für die Armverbleiung nicht hinreichend ist, wird auch reiche Glätte, und zwar ganz in der Maasse, als oben angegeben wurde, reducirt.

Bemerkungen über Personal und Arbeitslöhne.

Die Arbeiter bei den Hütten des Nagybányer Berginspectorats bestehen fast durchgängig aus *Wallachen*, welche sich zur unirten griechischen Kirche bekennen. —

Dieses bringt manche Inconvenienzen mit sich, indem jene Glaubensgenossen eine grosse Menge Feiertage haben, welche mit denen der römisch-katholischen Kirche nicht immer zusammenfallen. — Die Wallachen sind im Allgemeinen starke und kräftige Arbeiter, müssen jedoch stets unter Aufsicht stehen und lieben den Trunk sehr. — Eine spezielle strenge Aufsicht ist daher stets Erforderniss. — Die Rohheit der Arbeiter, denen jene allgemeine Bildung, welche in Deutschland auch der ärmste Tagelöhner besitzt, gänzlich abgeht, erschwert die Leitung des Hüttenbetriebes ungemein, und diese Menschen können daher nur als Maschinen benutzt werden, da ihnen auch die unbedeutendsten Arbeiten nicht ohne Aufsicht zur Ausführung überlassen werden können

Wenn schon auf deutschen Hüttenwerken, wo man so glücklich ist, Arbeiter zu besitzen, auf deren Ehrlichkeit, — eine Tugend, die den Wallachen fremd zu sein scheint, — man sich verlassen kann, die Verdingung nach dem Aufbringen eine sehr precäre Sache ist, indem die arbeitenden Individuen ihren Verdienst durch ein hohes Aufbringen, welches Uebersetzung der Oefen, grösseren Bedarf an Brennmaterial und höhere Metallverluste zur Folge hat, zu erhöhen suchen, und die Verdingung nach dem Metallausbringen mit vielen Hindernissen verknüpft ist, da man hier gar keinen sichern Maassstab hat, und die tägliche Erfahrung die Schwierigkeit, ja Unmöglichkeit zeigt, ohne übergrosse Kosten völlig richtige Gehaltsangaben der Hüttenproducte zu erlangen, — so ist es deutlich, dass die Verdingung der Arbeiten hier mit dem grössten Nachtheil verknüpft sein würde. —

Aus diesen Ursachen lässt man das Personal nach Schichten arbeiten. —

Die Betriebsoffizianten des hiesigen Distriktes — grösstentheils auf der vorzüglich eingerichteten Bergakademie zu Schemnitz gebildet und mehrentheils Magyaren — zeichnen sich eben so sehr durch theoretische, als praktische Kenntnisse aus. — Ihre Geschäfte sind, so viel ich solche kennen zu lernen Gelegenheit hatte, viel- und mannigfach, denn gewöhnlich hat jedes Hüttenwerk nur 2 Offizianten, nämlich:

einen Hüttenverwalter, und
einen Gegenhändler (Controlleur).

Der Erste, Vorsteher des Werkes, hat die Geschäfte, welche auf deutschen Hüttenwerken den Hüttenmeistern obliegen. — Der zweite ist Controlleur des Ersteren, Rechnungsführer über Materialien, Erze und Producte, verrichtet daher die Geschäfte eines Sächs. Hüttenschreibers. — Auf keinem der hiesigen Werke fand ich, dass die beiden Werksoffizianten sich des Beistandes von Eleven oder Praktikanten zu erfreuen gehabt hätten! —

Nachstehend folgt das Offizianten- und Arbeiterpersonal, nebst ihren resp. Besoldungen und Löhnen auf einer Haupthütte des hiesigen Distrikts, der Hütte zu Fernezé oder Fernezely. Es befanden sich hier im Februar 1828 1 Hüttenmeister mit 900 Fl. CM. = 600 Thr., 1 Gegenhändler mit 600

Fl. CM. = 400 Thr., 1 Erzmesser, 1 Kohlenmesser, 1 Tagaufseher, 1 Nachtaufseher.

Beide letztgenannte führen nicht nur die Aufsicht über die Gebände, sondern namentlich auch über die Arbeiter und sind stets in den Hütten. Jeder erhält für 12 Stunden 27 Krzr. CM.

10 Schmelzer. Diejenigen, welche vor den Hohöfen arbeiten, erhalten pro 12stündige Schicht 27 Krzr., bei den Halbhohöfen dagegen nur 24 Krzr.

20 Helfer oder Aufträger. Diese zerfallen in 2 Klassen: die der ersten Klasse erhalten bei den Hohöfen 21 Krzr., bei den Halbhohöfen 18 Krzr.; in der 2ten Klasse im ersten Falle 15 Krzr., im zweiten 16 Krzr.

16 Vorläufer; sie erhalten für 20 Cntr. Erze und Schlieche auf die Vormaass zu karren, 30 Krzr.

1 Gestübemacher. Er erhält wöchentlich für jeden Ofen 30 Krzr.

6 Röster bei den Reverberiröfen.

6 Helfer und 3 dabei beschäftigte Vorläufer.

1 Röster bei den Rösten im Freien.

10 Helfer, welche täglich 10—12 Krzr. erhalten.

1 Balgenmacher, mit täglich 24 Krzr.

2 Hüttenzimmerleute, täglich 16 Krzr.

2 Helfer, täglich 10 Krzr.

1 Hüttenmaurer, täglich 24 Krzr.

1 Probirgehülfe, täglich 13 Krzr.

3 Fuhrleute.

1 Schmidt, welcher

3 Schmiedegesellen hält und selbige selbst lohnt. Er erhält für das Gezähe vor jedem Ofen in Stand zu halten, wöchentlich 1 Fl. 30 Krzr. für 1 Treiben, für Besorgung des Hutes und des Gezähes 1 Fl. 3 Krzr.

Kupferhütte zu Felsöbanya.

Aus der vorstehenden Beschreibung der Silberhüttenwerke des Nagybányer Inspectorats ist zu ersehen, dass bei der Kupferentsilberung entsilberte Kupfersteine erzeugt werden. — Die Zugutemachung dieser zu Gaarkupfer und dessen weitere Verarbeitung zu Kaufmannswaare ist das Geschäft der Kupferhütte zu Felsöbanya, welcher der geschickte Hüttenverwalter Schaar-

schmidt, der vor 6 Jahren sich eine Zeitlang in Freiberg aufhielt, vorsteht.

Diese Hütte verarbeitet jährlich 1600 Ctr. entsilberte Kupfersteine und zwar 1000 Ctr. von Fernezé und 600 Ctr. von Kapnik. — Diese Steine halten durchschnittlich 40 Pfd. Kpfr. und 1/4—1 1/2 Loth Silber, so dass der Ctr. Gaarkupfer in diesen Steinen auf 2 1/2—3 1/4 Loth im Silber kommt. Eine systemmässige Uebernahme dieser Steine von den Silberhütten findet leider noch nicht statt; es existiren noch keine Prinzipien und feste Bestimmungen über die Schmelzkosten und Kupferabgänge bei der Zugutemachung derselben. —

Bei der Anlieferung der Steine von den Silberhütten auf die Kupferhütte ist von Seiten der ersten ein Deputirter zugegen, in dessen Gegenwart die abzuliefenden Leche nach dem Wiener Centner zu 100 Pfd. verwogen werden.

Sodann schlägt man 3 Proben aus, die 3 Probirer auf Kupfer und Silber probiren. Das Probiren auf Silber geschieht nur, um zu erfahren, in wie weit die Leche entsilbert worden sind. — Die Probirer schicken ihre gefundenen Gehalte versiegelt in die Buchhaltung zu Nagybánya, von welcher sie verglichen und die Metallgehalte und Bezahlungen ausgerechnet werden. —

Da die Kupferproben der Steine, welche wie gewöhnlich angestellt werden, nie vollkommen genaue Resultate liefern, so ereignet sich es nicht selten, dass zwischen dem durch die kleine Probe gefundenen Gehalt und dem im Grossen ausgebrachten Metalle, bedeutende Differenzen statt finden, und mehrstens fallen dann die Ergebnisse im Grossen zum Nachtheil für die Kupferhütte aus.

Die angelieferten Kupfersteine werden nach dem Zerschlagen nach Maassgabe des Vorraths in Quanten von 300—600 Ctr. auf Betten von Scheitholz mit überstreuter Kohlenlösche, 8mal verröstet.*) Auf 100 Ctr. Kupferstein kommen im 1sten

*) Gewöhnlich nimmt man an, dass, je reicher die Kupfersteine sind, sie um so weniger Feuer bedürften zur gehörigen Verröstung zu der folgenden Schwarzkupferarbeit. Diese Annahme ist wohl bei gleicher Reinheit der Steine richtig und bestätigt sich in Fahlun (vergl. Winkler über die Kupferprozesse zu Fahlun in Erdmann's. Journal Bd. 3. 265.) und Felsöbánya, denn im erstgenannten Orte werden

Feuer $\frac{1}{4}$, in den folgenden dagegen $\frac{1}{3}$ Cubikklafter hartes Holz. — Nach jedesmaligem Ausbrennen eines Rostes werden die zusammengesinterten und geschmolzenen Stücken sorgfältig zerkleint.

Die Röstkosten, incl. der Arbeiterlöhne und des Schmiedegedinges, betragen pro Ctr. Kupferstein in einem Feuer $1\frac{1}{3}$ Krzr. CM. — Die Preise des Brennmaterials und der Arbeitslöhne sind hier sehr gering, denn 1 Wiener Cubikklafter hartes Holz kostet nur 3 Fl. 12 Krzr. = 2 Thlr. 3 Gr. Das Arbeitslohn, pro Ctr. Lech ins Feuer zu bringen, beträgt $\frac{3}{4}$ Krzr., und diesen zu wenden $\frac{1}{3}$ Krzr. Die Schmiedegedinge für das bei dieser Manipulation nöthige Gezähe in brauchbarem Zustande zu erhalten, pro 3 Monate 5 Fl. 12 Krzr. Während der Verröstung dieser Kupfersteine findet ein starkes Entweichen weisser Dämpfe statt, da diese Produkte in Folge des Antimon- und Zinkgehaltes der verschmolzenen Erze, stark mit gedachten Metallen verunreinigt sind. Der erwähnte Umstand hat auch zur Folge, dass diese Steine im ersten Feuer mehrsteins 2 Wochen brennen. — Im 2ten und 3ten Feuer zeigen sich zuweilen geringe Mengen metallischen Kupfers, die jedoch, wahrscheinlich durch Oxydation, in den folgenden Feuern wiederum verschwinden. — Bei diesen bemerkt man ein starkes Zerfallen des Steins, es entsteht viel Rostklein oder Roststaub, welcher beim Wenden mit Sorgfalt getrennt werden muss. Man befeuchtet ihn, um das Verstäuben zu verhindern und bringt ihn bei den folgenden Rösten unter das Holzbette.

Schwarzkupferarbeit oder Rostdurchstechen.

Die zugebrannten Kupfersteine werden in gewöhnlichen Krummöfen zu Schwarzkupfer durchgestochen. Das Zumachen geschieht über dem Sumpf mit geschlossener Brust, ohne Schlak-

die Kupfersteine bei einem Kupfergehalt von 8—13 Pfd. 8mal, im letztgedachten bei einem 40 procentigen Kupfergehalt 8mal verröstet; allein bei einem starken Zink- und Arsenikgehalt ändert sich das Verhalten der Kupfersteine im Feuer sehr. So müssen z. B. in Freiberg, wo dieser Fall eintritt, die Kupfersteine bei demselben Gehalt an Kupfer wie in Felsöbánya 12—14mal verröstet werden, wenn bei der folgenden Schwarzkupferarbeit sich nicht grosse Mengen Kupferstein bilden sollen. Ein Gleiches findet bei den zinkhaltigen Kupfersteinen auf der Frau Marien Saigerhütte bei Goslar statt.



kenspur; unten im Sumpf bis über die Mitte kommt schweres Gestübe, zu oberst dagegen eine starke Lage leichten Gestübes. — Die Form liegt 7 Zoll über dem Vorheerd, erhält 3 Grad Fall und ragt 3½ Zoll in den Ofen hinein. Man schmilzt mit einer mehr lichten, als dunklen Nase. Die Stärke des Gebläses bestimmt, ob die Nase länger oder kürzer geführt werden muss.

Das Gebläse besteht in einem Kastengebläse mit Evolutenheblingen. Es liefert pro Minute 400 Wiener Cubikfuss Luft, von welcher Pressung, kann ich nicht bestimmen. —

Der zugebrannte Kupferstein wird ohne allen Schlackenzuschlag nur mit einigen Prozenten gepochten Quarzes, zur Absorbtion des Eisens, durchgeschmolzen. Nur zu Anfang der Arbeit setzt man einige Tröge Schlacken auf, um eine Nase zu bilden und im Verlaufe der Schmelzung nur dann, wenn man befürchtet, dass sich Bodenleche bilden *). —

Bei einem guten Gange der Arbeit gehen von dem Kupfer des Kupfersteins 85—90 p. C. in das Schwarzkupfer, die übrigen Antheile in den Stein. — Das Schwarzkupfer hält durchschnittlich 80 Pfd. Gaarkupfer, der gefallene Stein (Oberlech) 68 Pfd. Ersteres wird gaargemacht, der Stein aber wieder verröstet. —

*) Sehr empfehlungswerth ist es gewiss, die gerösteten Kupfersteine bei der Schwarzkupferarbeit ohne Schlackenzuschläge zu verschmelzen und statt der Schlacken einige Procente gepochten eisenfreien Quarzes zuzuschlagen, wie dies zu Felsöbánya und auch in Chessy und Fahlun geschieht. Indessen scheint ein Quarzzuschlag bei sehr unreinen Kupfersteinen nicht ausreichend und in diesem Falle ein Schlackenzuschlag in Verbindung mit Quarz am vortheilhaftesten zu sein. Früher wurde die Schwarzkupferarbeit in Freiberg (vergl. Jahrb. für den Sächs. Berg- und Hüttenmann auf 1830 p. 141.) mit starken Zuschlägen einer sehr saigern, an 50 p. C. Kieselerde enthaltenden Rohschlacke betrieben; allein ohngeachtet dieses grossen Kieselerdegehaltes der Beschickung kamen die erzeugten Schwarzkupfer selten über und oft unter 60 Pfd. im Gaarkupfer und enthielten noch bedeutende Mengen Eisen, Blei, Nickel, auch wohl Zink und Arsenik. Um ein reineres Gaarkupfer darzustellen, setzte man den gerösteten Kupfersteinen ausser den gedachten Zugängen an Schlacken von der Roharbeit, noch Quarz in verschiedenen Verhältnissen zu, und erreichte hierdurch, dass die Schwarzkupfer zuweilen bis auf 70—74 Pfd. Gaarkupfer im Centr. kamen. Bei diesen Versuchen wurde aber auch die Bemerkung

In 12 Stunden werden gewöhnlich 40 Ctr. verrösteter Kupfersteine mit einem Verbrauche von 16 Säumen — circa 200 Cubikfuss — Kohlen, incl. des zum Zumachen verwendeten Gestübes, durchgestochen, sonach sind zur Verschmelzung eines Centners gerösteten Kupfersteins 5 Cubikfuss Kohlen erforderlich. (Nach Herrn Winckler sind in Fahlun nach einer im Jahr 1824 geschehenen Untersuchung, um einen 100pfündigen Centr. gerösteten Kupfersteins zu verschmelzen, nur circa 4;6 Cubikfuss Holzkohlen nöthig.) Man schmilzt mit 2 Zoll langer Nase; die Arbeit geht in 12stündigen Schichten. —

Vor einem Kupferofen arbeiten: 1 Schmelzer, 1 Helfer und 1 Kohlenträger.

Ersterer erhält pro Schicht 24 Krzr., der zweite 18 Krzr. und der letzte 15 Krzr.

Bei dem Vorlaufen des zugebrannten Steins werden pro 20 Ctr. 8 Krzr., und für das Schlackenweglaufen bei dem Verschmelzen des gedachten Steinquantums 7 Krzr. bezahlt. Für das Gestübe auf ein Wochenwerk von 13 Schichten zu machen, bezahlt man 36 Krzr., für das Ofengezähe auf gedachte Zeit in Stand zu halten, 1 Fl. 45 Krzr.

In Bezug auf die Höhe der zum Schwarzkupfermachen zu verwendenden Oefen hat Herr Hüttenverwalter Schaarschmidt die Erfahrung gemacht, dass die Halbhohöfen bei

gemacht, dass in der Zutheilung des Quarzes mit Vorsicht verfahren werden müsse, denn ein zu grosser Zuschlag desselben verursachte nicht nur, dass die Schlacken bei dieser Arbeit zu saiger wurden, und ein grösserer Aufwand an Zeit und Kohlen stattfand, sondern auch diese im Kupfergehalt um 2—4 Pfd. erhöht wurden. Eine Beschickung von

100 Cntr. geröstetem Kupferstein
24 — — — Kupferlech
$43\frac{1}{2}$ — — — halsbrücker saigerer Rohschlacke und
3 Centr. gepochten Quarzes

lieferte die günstigsten Resultate. Bei einem Zuschlage von $7\frac{1}{2}$ Cntr. Quarz und nur $25\frac{1}{2}$ Cntr. gedachter Schlacken zu der genannten Menge Stein stellte sich ein zu starkes Nasen sein und die Schlacken wurden ungemein saiger, dass sie kaum zum Laufen zu bringen waren. Hierbei wurde das reichste Schwarzkupfer erhalten und zugleich fand man auf der Sohle des Ofens eine neue 8 Cntr. schwere Metallmasse von grosser Reinheit, welche ich, ohne Rücksichtsnahme auf den Silbergehalt, aus 96,01 Kupfer, 3,80 Blei und nur Spuren von Eisen zusammengesetzt fand. K.

der Verschmelzung reiner, reicher z. B. aus Kupfererzen dargestellter Kupfersteine, vor den Krummöfen den Vorzug verdienen, indem bei ihnen ein grösseres Aufbringen in einem gewissen Zeitraum und zugleich eine weit geringere Consumtion von Kohlen, als bei den Krummöfen stattfindet.

Ist man jedoch in dem Fall, kupferarme, auf Silberhütten gefallene, unreine, entsilberte Kupfersteine zu verschmelzen, so sollen die Krummöfen ohngeachtet eines grössern Aufwandes an Brennmaterial und Zeit, dennoch vortheilhafter sein, da man hier auf Darstellung eines guten dehnbaren Kupfers bedacht sein muss. — Diese Absicht wird bei Halbhohöfen weniger erreicht, wesshalb diese demnach nur zur Verschmelzung reiner und reicher Kupfersteine zu empfehlen sein möchten, in welchem Falle sie denn aber auch grosse Vortheile gewähren. —

Gaarmachen der Schwarzkupfer.

Das Gaarmachen der Schwarzkupfer geschieht auf grossen Gaarheerden, welche früher 8 Fuss Durchmesser hatten, jetzt dagegen nur 6 Fuss Durchmesser haben.

Die Formen liegen 2 Fuss von einander und ihre verlängerte Richtung kreuzt sich in $\frac{2}{3}$ des Heerdes nach vorn zu. — Die eine Form, — gegen die Schurgasse, — liegt $1\frac{1}{2}$ Zoll höher, als die andere, gegen den Abstich, und hat 6 Grad Fall, die untere dagegen 8 Zoll.

Den Heerd stösst man aus einer gröblich zerstampften Masse aus 2 Theilen Thonschiefer, 1 Theil verwittertem Talkschiefer und 1 Theil Kohlenlösche. Diese Substanzen werden gehörig zusammengearbeitet und mit Wasser angefeuchtet. Zum Ausschlagen der Tiegel wendet man gewöhnliches leichtes Gestübe an.

Wenn der Heerd geschlagen ist, wird er behutsam mit grosser Vorsicht 24 Stunden lang abgewärmt, während welcher Zeit das eingesetzte Kupfer jedoch nur in schwaches Rothglühen kommt. — Nach dieser Zeit verstärkt man das Feuer und hängt, wenn wahrgenommen wird, dass das Schwarzkupfer an einigen Stellen zu sinken anfängt, das Gebläse ein. — Nach diesem kommt das Kupfer bald zum Einschmelzen und es sammeln sich die Unreinigkeiten desselben auf der Oberfläche, welche

dann sofort abgezogen werden. Allmählig wird nun wieder das Feuer und das Gebläse verstärkt, bis das Kupfer die Gaare erreicht hat. Wenn die Probe die Gaare zeigt, ist der Process beendigt —

Die Probespähne müssen hier bei vollkommener Güte des Kupfers, auf der Oberfläche, eine ins Bläuliche spielende Farbe zeigen und in der Mitte, der Länge nach, mit einem reinkupferfarbenen glänzenden Streifen versehen sein. Hie und da zeigen sich auch auf der Oberfläche Runzeln und kleine Wärzchen. An der innern Seite muss der Spahn eine reine Kupferfarbe, ohne Beimischung von Gelb, besitzen.

Die Geschmeidigkeit und Biegsamkeit des Kupfers giebt hier nur ein unsicheres Kriterion seiner Güte, und oft finden bei diesen Versuchen Täuschungen, durch die grössere oder geringere Stärke des Probespahnes veranlasst, statt.

Auch bei dem Ausreissen des abgestochenen, vorsichtig mit Wasser abgekühlten Kupfers zeigen sich Merkmale, welche seine resp. Reinheit bezeichnen. Kommt nämlich das abgestochene Kupfer nicht geschwind genug zum Erstarren, und tropfen die ausgerissenen Scheiben noch eine zeitlang, so hat das Kupfer noch nicht die gehörige Gaare. Im entgegengesetzten Falle, wenn das Kupfer zu schnell stockt und die Tropfen nach dem Ausreissen nicht mehr fallen, sondern lange Zapfen und Faden bilden, so hat es eine zu hohe Gaare. Ein zulang und allzuhoch getriebenes Kupfer zieht zwar auch Faden beim Ausreissen, allein in diesem Falle schlägt und explodirt es gemeiniglich beim Besprengen mit Wasser.

In der Regel zieht man hier vor, das Kupfer eher höher, als zu niedrig zu treiben, weil dasselbe bei dem folgenden Einschmelzen zwischen Kohlen auf dem kleinen Gaarheerde zur Erzeugung von Platten, sich nach der theilweise stattgehabten Oxydation von selbst wieder zu Metall reducirt, während sich, wenn es zu niedrig getrieben oder zu jung gelassen wurde, Unreinigkeiten auf der Oberfläche ansammeln, welche die Arbeit erschweren. — Auf einem Heerd werden gewöhnlich 16—18 Ctr. Schwarzkupfer in Zeit von 8—10 Stunden gaar gemacht. — In einem Zumachen oder Aufstossen des Heerdes macht man 10—12 Treiben oder Einsätze hintereinander, da die abgeschiedenen Metalloxyde den Heerd, namentlich dessen

Peripherie stark angreifen. — Auf 100 Ctr. Schwarzkupfer sind 5 Cubikklaftern hartes Holz erforderlich. Von dem ganzen Kupfergehalte der Schwarzkupfer erhält man gewöhnlich 86—88 p. C. Gaarkupfer; 10—12 p. C. des Kupfers gehen in Spleissabzüge.

Zugutemachung der Spleissabzüge oder Gaarschlacken.

Die Zugutemachung dieses Productes geschieht durch Ueberschmelzen in Halbhohöfen. — Die Localität zwingt zu diesem eben so fehlerhaften, als grosse Verluste nach sich ziehenden Verfahren! —

Könnte die Kupferhütte sich Kupfer- oder Schwefelkiese verschaffen, so wäre es besser, die Schlacken gemeinschaftlich damit zu verschmelzen, das Kupferoxyd derselben nach vorhergegangener Desoxydation in die Verbindung mit Schwefel zu bringen und Kupferstein zu erzeugen, der, auf die oben gedachte Weise behandelt, reines Kupfer liefern würde. — Leider ist man jedoch, wegen gänzlichen Kiesmangels, nicht im Stande, dieses rationelle Verfahren anwenden zu können.

Die Halbhohöfen, über welche das Verschmelzen der Schlakken unternommen wird, stellt man über den Sumpf mit Schlakkenspur zu. Die Form erhält 10 Zoll Höhe und 2½ Grad Fall.

Die Arbeit geht sehr hitzig und lebhaft. — Man erhält Abzugskupfer, welche auf 60 Pfd. in Gaarkupfer kommen. — Da dieser Gehalt zu niedrig ist, um das Product sogleich auf dem Gaarheerd weiter zu verarbeiten, so verbläst man es zuvor, welches, wie auf der Frau Marien Saigerhütte auf dem Oberharz und auf der Saigerhütte zu Grünthal im Erzgebirge geschieht, und bringt es dadurch auf einen Gehalt von 95—97 Pfd. Gaarkupfer.

Dieses verblasene Abzugkupfer wird bei dem Gaarmachen der ordinären Schwarzkupfer in Quantitäten von 2—3 Ctr. zu einem Gaarmachen zugesetzt und so nach und nach verarbeitet. — Obgleich durch das Verblasen die schädlichen Beimengungen entfernt worden sind, so äussert die Zutheilung dieses, selten guten, Schwarzkupfers beim Gaarmachen dennoch einen merkbaren unangenehmen Einfluss, denn die auf diese Weise dargestellten Gaarkupfer sind niemals so rein, als die

bei der obengenannten alleinigen Zugutemachung der guten Schwarzkupfer erhaltenen.

Man hat jetzt jedoch ein Verfahren ausgemittelt, aus diesen unreinen Abzugskupfern gutes, sehr brauchbares Gaarkupfer, wiewohl mit einem erhöhten Kostenaufwand, herzustellen. Dasselbe gründet sich auf die Eigenschaft des Bleies, die negativeren, leicht oxydirbaren Metalle mit Leichtigkeit aufzunehmen.

Das Abzugskupfer wird auf dem grossen Gaarheerde eingeschmolzen, worauf die Unreinigkeiten abgezogen und auf 1 Schmelzen von 16 Ctr., 2 Ctr. silberarmes Glättblei zugesetzt werden. — Nach der Vereinigung beider Metalle wird die Masse im Heerde sehr dünnflüssig und treibt sehr stark, bis das Kupfer die Gaare erlangt hat. Bei diesem Prozesse gehen jedoch gewöhnlich 16 p. C. Kupfer in den Abzug.

Wenn dieser Abzug für sich verschmolzen wird, bekommt man zwar eine geringe Menge Blei wieder, jedoch bleibt dieses Verfahren, so rationell und zweckmässig es auch erscheinen möchte, nur in solchen Fällen anwendbar und empfehlungswerth, wenn es darauf ankommt, aus sehr unreinen kupferhaltigen Produkten, ein reines Gaarkupfer herzustellen und die Kosten des Bleizuschlages durch den Verkaufspreis des erzeugten Gaarkupfers gedeckt werden. —

Kupferhammer-Manipulation.

Die erste und zugleich wichtigste Arbeit bei der weiteren Verarbeitung des auf dem grossen Gaarheerd erzeugten Gaarkupfers ist das sogenannte Plattengiessen, denn von der Güte der Platten ist die resp. Güte der Hammerarbeit abhängig. Das Einschmelzen des gedachten Gaarkupfers geschieht auf kleinen Gaarheerden. Der Schmelztiegel wird aus der nämlichen Masse geschlagen, aus welcher der Heerd auf dem grossen Gaarheerde gebildet wurde. —

Er fasst 6 Ctr. noch nicht völlig reinen Gaarkupfers. Die Form legt man $1\frac{1}{2}$ Zoll hoch über den höchsten Punkt des eingeschmolzenen Kupfers, mit 16 Grad Fall.

Die Beschickung besteht meist aus 3 — 4 Ctr. Gaarkupfer, der Rest zu 6 Ctr. aus Abfällen und aufgekauftem alten Kupfer. Zuweilen wird jedoch wohl auch Spleisskupfer allein eingesetzt.

— Das Einschmelzen unternimmt man mit starkem Gebläse und guten groben Kohlen; es dauert gewöhnlich 2 Stunden, worauf Probe genommen wird, bei deren Beurtheilung im Allgemeinen dasselbe gilt, was oben bei der Probe vom grossen Gaarheerde angegeben wurde; nur ist hier zugleich die Geschmeidigkeit des Probespahns unerlässliches Erforderniss, und diese Eigenschaft lässt sich auch genau bestimmen, da die Probe sehr dünn ausgezogen werden kann. —

Nach dem Einschmelzen der letzten Parthien des aufgesetzten Kupfers trägt man auf die ganze Quantität desselben $1\frac{1}{2}$—2 Pfd. armes Blei in den Tiegel, wodurch man einen doppelten Zweck beabsichtigt. Erstens will man zu verhindern suchen, dass das Kupfer in metallischem Zustande Sauerstoff absorbire, wodurch dasselbe, ohngeachtet es seinen metallischen Zustand nicht verliert, dennoch spröde wird; zweitens will man durch die sich aus dem Blei erzeugende Glätte die fremdartigen Beimengungen des eingeschmolzenen Kupfers, welche sich auf der Oberfläche ansammeln, entfernen. —

Man hat auch hier die Erfahrung gemacht, dass zuweilen die Gaarkupfer, welche von sehr reinem Schwarzkupfer und sogar von den Abfällen bei der Hammerarbeit erzeugt werden, ohngeachtet aller Sorgfalt bei dem Gaarmachen, auffallende Sprödigkeit zeigen. Diese Erscheinung rührt bekanntlich von der Bildung geringer Mengen von Kupferoxydul her, welches sich auf der Oberfläche des schmelzenden Kupfers erzeugt und sodann in der ganzen Metallmasse vertheilt. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, setzt man hier beim Gaarmachen nach dem Einschmelzen des Kupfers etwas Blei auf den Heerd, und zwar auf eine Post von 6 Ctr. $1\frac{1}{2}$ bis 2 Pfd. Wie mir versichert wurde, entspricht auch dieser Zusatz von Blei ganz dem beabsichtigten Zweck und man erhält sehr reines dehnbares Kupfer. —

Zweifelhaft erscheint es mir jedoch, ob alles bei diesem Verfahren zugesetzte Blei wieder völlig aus dem Gaarkupfer entfernt werde, und ich möchte glauben, dass dieses Metall nach dem Gaaren immer noch kleine Mengen von Blei enthalten werde. — Das Blei hat nämlich eine grosse Verwandtschaft zum Kupfer, wenn es mit diesem in sehr geringen Mengen legirt ist, und sehr kleine Mengen von diesem Metall können aus

dem Kupfer bei dem Gaarmachen nur höchst schwierig und mit grossem Kupfer- und Zeitverlust entfernt werden. — Nur in dem Falle möchte sich alles Blei vollständig oxydiren, wenn die zum Kupfer beim Gaaren zugesetzte Quantität genau dem von dem Kupfer absorbirten Sauerstoff äquivalent ist, also wenn dieses Metall nur in sehr kleinen Antheilen dem Kupfer zugesetzt wird. —

Unter Direction des Herrn Hofkammerraths von Sváiczér ist durch Herrn Hüttenverwalter Schaarschmidt der Kupferraffinationsprozess in neuerer Zeit hier sehr vervollkommnet worden, und man erzeugt Gaarkupfer, welche in ihrer Güte den im Temesvárer Bannate producirten gleich kommen sollen, und aus denen die grössten Gespanne getrieben werden.

Anmerkung.

In der bedeutenden Kupferraffinerie zu Vienne im Iséredepartement ohnweit Lyon sah ich folgendes Verfahren zur Abscheidung des Sauerstoffs, welchen das Kupfer bei dem Raffiniren absorbirt, anwenden! — Man stellte aus Kanonen, welche von den Franzosen bei der Expedition nach Morea erobert, und von dem Besitzer des Werks, Herrn Frèrejean, aufgekauft worden waren, durch ein oxydirendes Schmelzen in Flammöfen metallisches Kupfer dar. Nachdem man sich durch die Spahnprobe von der Gaare des Kupfers überzeugt hatte, wurden die Züge des Reverberirofens zugestellt, schnell stark ausgetrocknete lange Holzscheite auf den Raffinirheerd gebracht und das flüssige Kupfer hiermit circa ½ Minute von 2 Arbeitern umgerührt. Dieses geschah ohne eine Art von Explosion, und es war nur ein starker Rauch von der Verkohlung des Holzes zu bemerken. —

Nachdem diese Operation beendigt war, wurde das Kupfer sogleich aus dem Heerde gelassen. — Herr Frèrejean versicherte mir, dass diese Manipulation sehr vortheilhaft sei und er seit ihrer Einführung ein sehr geschmeidiges, bei weitem weniger sprödes Kupfer, als früher erhielte. Aus solchem aus Kanonen dargestellten Kupfer habe ich Bleche von 18 Fuss Länge, 6 Fuss Breite und circa 1 Linie Stärke auf sehr grossen Walzwerken auswalzen sehen, welche zum Beschlagen der Schiffe bestimmt waren. — Der bei diesem Raffiniren auffal-

lende Abzug, aus Zinn-, Kupfer- und etwas Eisenoxyd bestehend, wurde reducirt und lieferte eine röthlich gelbe Legirung, aus welcher Nägel zum Befestigen der Kupferbleche an das Holzwerk der Schiffe, in Formen gegossen wurden.

Dass dieses Verfahren zur Absorbtion des Sauerstoffs aus dem raffinirten Kupfer hier vortheilbringend ist, dürfte nicht zu bezweifeln sein; allein ob es auch zu demselben Zwecke auf anderen Werken beim Gaarmachen ziemlich reinen Schwarzkupfers zweckmässig, namentlich ohne grosse Kupferverluste ausführbar ist, möchte zu bezweifeln sein. —

Bei dem Raffiniren des Kanonenmetalles müssen bedeutende Mengen Zinn, auch wohl Blei, Zink und Eisen oxydirt werden, und um diess vollständig zu erreichen, ist es vortheilhafter, die gewöhnliche Gaare zu überschreiten, — und die Kupfer höher, als zu niedrig zu treiben.

Es wird daher hier, namentlich durch den starken Luftstrom in dem grossen Flammenofen gewiss eine viel grössere Menge Kupferoxyduls gebildet werden, das Kupfer daher bei weitem viel sauerstoffhaltiger sein, als bei dem Gaarmachen des Kupfers auf kleinen Gaarheerden.

Diese verhältnissmässig grossen Mengen Kupferoxyduls werden daher durch obiges Verfahren grösstentheils reducirt. Bei dem Gaarmachen nicht übermässig wilder Schwarzkupfer auf kleinen Gaarheerden wird man die Gaare aber absichtlih nicht bedeutend überschreiten, da diess stets mit Kupferverlusten, grösserem Brennmaterial- und Zeitaufwand verbunden ist, also auch weniger Sauerstoff zu entfernen haben! — Bringt man aber die Kupfer genau zur Gaare oder übersteigt diese nur um ein Weniges, so werden sie bei dem Umrühren mit Holzscheiten leicht wieder zurückgehen! —

Bei Anwendung des in Vienne gebräuchlichen Verfahrens zur Absorbtion des Sauerstoffs des Kupfers nach der Gaare möchte daher in den gedachten Fällen in der Hauptsache der beabsichtigte Zweck erreicht werden; allein es dürfte in der Praxis nicht so leicht sein, den Punkt der Gaare zu treffen, wo gedachtes Umrühren am zweckmässigsten ist, und wie lange man zu rühren habe. — Dem Vernehmen nach hat man im Mannsfeldischen diess beschriebene Verfahren beim Gaarmachen der Kupfer auf kleinen Gaarheerden versucht, allein ohne

günstigen Erfolg; — zwar konnte das Kupfer im Heerde, wenn es übergaar war, wieder auf die Gaare zurückgeführt werden, allein das Aschern und Steigen des Kupfers, was man dadurch vorzugsweise zu beseitigen glaubte, wurde dadurch nicht abgestellt.

Jährliche Gaarkupferproduktion.

Die jährliche Erzeugung von Plattenkupfer beträgt in Felsöbánya circa 1200 Ctr.; davon werden 500 Ctr. nach Wien, à Ctr. 43 Fl. = 28 Rthl. 16 Gr., versendet, und 700 Ctr. zu vertiefter Waare und Blech verarbeitet.

Von diesen 700 Ctr. fallen circa 300 Ctr. Abfälle zum abermaligen Umschmelzen, und 400 Ctr. Verkaufswaare, die um den Preiss von 54 Fl. = 36 Rthl. à Ctr. in den Handel gebracht wird. Die Arbeiter erhalten beim Plattengiessen pro Ctr. Plattenkupfer 8 Krzr. und pro Ctr. getiefte Waare und Blech 2 Fl. 24 Krzr. —

Statistische Bemerkungen über das Metallausbringen des Nagybányer Bergbaues.

Im Jahre 1827 wurden zu Nagybánya von den Aerarial Gruben eingeliefert:

82403 Ctr. 53 Pfd. Erze und Schlieche, welche enthielten:

6532 „ 25 „ Blei, 32 Pfd. Kupfer, 145 Mr. 5 Lth. — Qt. 2 Den. Feingold und 5737 Mrk. 10 Lth. 2 Qt. 1 D. Feinsilber.

2) Von den Gewerken:

41514 Ctr. 25 Pfd. Erze und Schlieche, mit

945 „ 3 „ Blei, 83 Ctr. 82 Pfd. Kupfer, 239 Mr. 16 Lth. — Qt. 7 D. Feingold, und 4773 Mr. 2 Lth. 2 Qt. 2 D. Feinsilber.

Die ganze Einlieferung in gedachtem Jahre besteht demnach aus:

123917 Ctr. 78 Pfd. Erzen und Schliechen, mit

7477 „ 28 „ Blei, 84 Ctr. 14 Pfd. Kupfer, 385 Mr. 5 Lth. 3 Qt. 1 D. Feingold und 10510 Mr. 13 Lth. 1 Qt. Feinsilber.

Im Jahre 1826 wurden von den Aerarial-Gruben eingeliefert:

98234 Ctr. 75 Pfd. Erze und Schlieche, mit
8141 „ 79 „ Blei, 52 Pfd. Kupfer, 182 Mrk. 10 Lth. 1 Qt. 1 D. Feingold und 6138 Mr. 13 Lth. — Qt. 3 D. Feinsilber.

Von den Gewerken:

46924 Ctr. 3 Pfd. Erze und Schlieche, mit
1118 „ 21 „ Blei, 34 Ctr. 11 Pfd. Kupfer, 296 Mrk. 14 Lth. 1 Qt. 2 D. Feingold und 5414 Mr. 3 Lth. 3 Qt. 2 D. Feinsilber.

Die ganze Einlieferung beträgt daher in gedachtem Jahre:
145158 Ctr. 78 Pfd. Erze und Schlieche, mit
9260 „ Blei, 34 Ctr. 63 Pfd. Kupfer, 479 Mr. 8 Lth. 2 Qt. 3 D. Feingold und 11553 Mr. 1 Lth. — Qt. 1 D. Feinsilber.

Bei der hiesigen Goldeinlösung, einer königlichen Anstalt, in welcher das durch die Poch- und Waschwerke im hiesigen Distrikte producirte *Mühlgold*, d. i. dasjenige, welches man aus den Schliechen, die sich auf den Planchen (leinene Decken, womit die Rinnen, welche an den Austrageöffnungen der Pochwerke angebracht sind, bedeckt werden) niederschlägen, so wie den aus den ersten Kanälen der Mehlführung erhaltenen auszieht, — eingeliefert und angekauft wird, betrug die Einlösung im Jahre 1826

1) Von den Aerarial-Gruben:

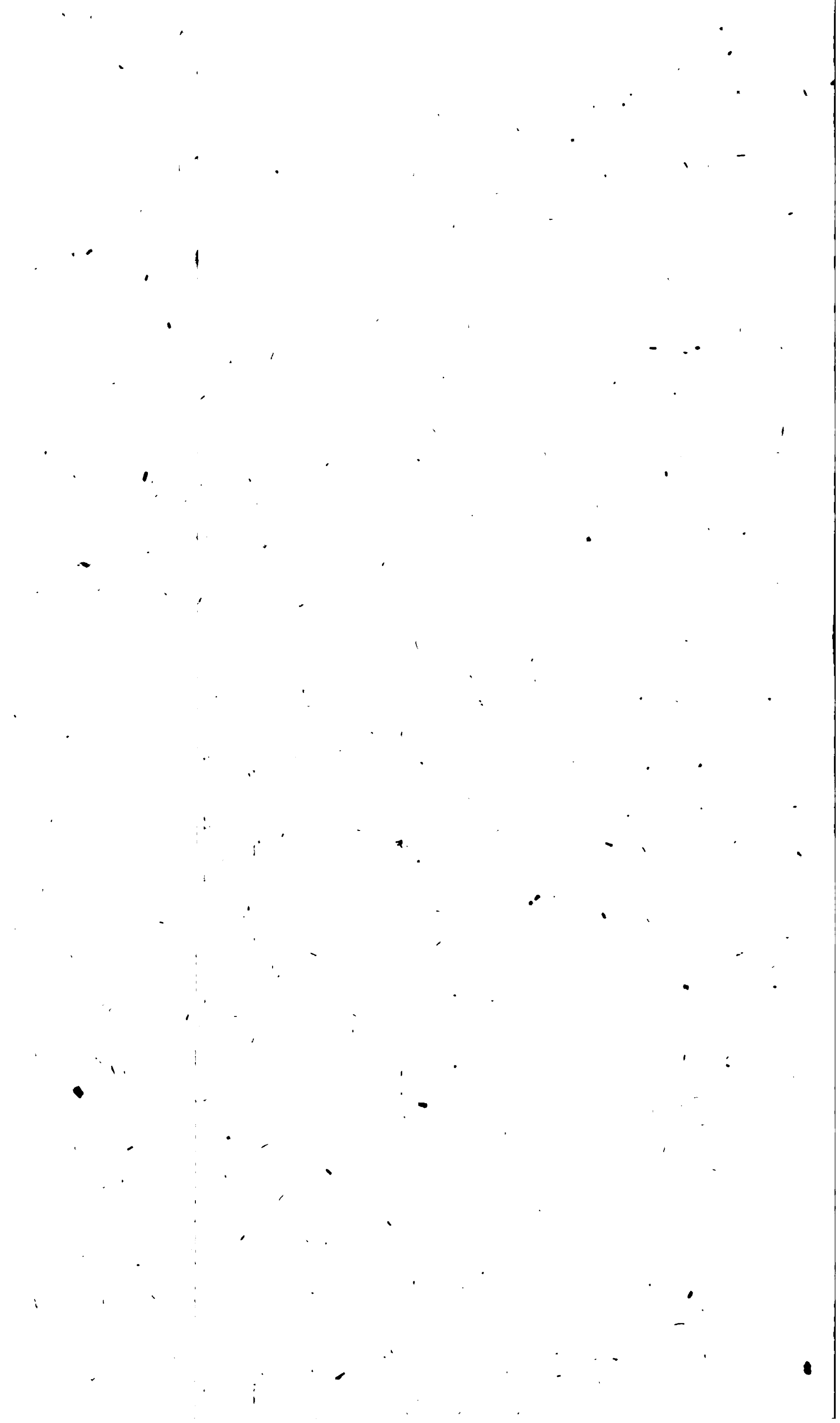
Mr.	Lth.	Qt.	D.		Mr.	Lth.	Qt.	D.	
59	6	2	1,	darin	42	13	—	1	Feingold und
					15	4	—	1	Feinsilber.

2) Von den Gewerken:

	Mr.	Lth.	Qt.	D.		Mr.	Lth.	Qt.	D.	
	115	1	3	3,	darin	78	14	2	2	Feingold und
						33	7	3	—	Feinsilber.
Summe	174	8	2	—	darin	121	11	2	3	Feingold und
						48	11	3	1	Feinsilber.

… Svaiczérschen Schmelz-

…fe.	Ofensumpfvorrichtung vom Heerdstein. Auf der Sohle. Lang.	Breit.	Beim Auge. Lang.	Breit.	Aufsattlung der Brust vom Heerdstein bis zum Auge.	Gestübe. Lehm.	Kohlenstaub.	Mit oder ohne Stichholz.
	Zoll.		Zoll.		Zoll.	Volumina.		
	20	12	34	20	3	3	1	mit
	18	10	32	18	3	3	1	–
	18	10	34	20	3	3	1	–
	18	12	32	20	2	2	2	–
	16	8	30	16	3	3	1	–
	16	10	30	18	3	2	1	–
	16	10	29	17	3	3	3	–
	14	8	26	16	2	2	2	–
	16	10	28	18	3	1	2	ohne
	8 8	10	34	20	3	3	1	mit



Im Jahre 1827.

1) Von den Aerarial-Gruben:

Mr.	Lth.	Qt.	D.		Mr.	Lth.	Qt.	D.	
49	8	3	2	mit	35	12	1	1	Feingold und
					13	12	2	1	Feinsilber.

2) Von den Gewerken:

	Mr.	Lth.	Qt.	D.		Mr.	Lth.	Qt.	D.	
	98	3	2	2	mit	66	4	1	—	Feingold und
						31	15	1	2	Feinsilber.
Summa	147	12	2	—	mit	102	—	2	1	Feingold und
						45	11	3	3	Feinsilber.

Die Kapniker und Felsöbányer Reviere und Olahlaposbanya erzeugen unter den königlichen Gruben das mehrste Mühlgold; der Kreuzberg zu Nagybánya liefert nur kleine Mengen.

Von den Gewerken löst man am mehrsten ein; und zwar von Rota (Sargabanya) auf dem höchsten Punkte des Kapnicker Gebirges, und von

Werseswisz und Zsarrambo.

Das eingelöste Mühlgold wird von dem hiesigen Einlösungsamte für jetzt *ad interim* nach Kremnitz geschickt; künftig soll es dagegen sofort nach Wien eingeliefert werden. —

Der Werth des Goldes und Silbers, welches in den in den Jahren 1826 und 1827 eingelieferten Erzen und Mühlgolde enthalten war, betrug in jedem der gedachten mehr, als

366,000 Fl. C. M. —

Ausweise.

Armverbleiung mit goldarmen Geschicken.

In 24 Zumach- und 616 Schmelzerschichten oder $37^5/_{13}$ Wochenwerken wurden verschmolzen:

In Flammröstöfen verröstete Kiesschliche 26,459 Ctr. 36 Pfd. mit 810 Mrk. 3 Loth 3 Qt. güldischem Silber und 46 Mrk. 5 Loth 3 Qt. Gold.

In Flammröstöfen verröstete Silberschlieche 2038 Ctr. 49 Pfd. mit 235 Mrk. 3 Loth 1 Qt. — D. güldischem Silber und 5 Mark 7 Loth 1 Qt. 1 D. Gold.

In Flammröstöfen verröstete Silbererze 4150 Ctr. 10 Pfd. mit 682 Mark. 3 Loth. 1 Qt. güldischem Silber und 5 Mark. 10 Lth. Gold.

Probirlaboratoriums-Silberschlieche 64 Ctr. 26 Pfd. mit 14 Mark 3 Lth. güldischem Silber und 4 Lth. 1 Qt. 3 D. Gold.

Münzamtsgekrätz-Silberschlieche 107 Ctr. 64 Pfd. mit 25 Mrk. 3 Lth. 2 Qt. güldischem Silber und — Mrk. 5 Lth. 1 Qt. Gold.

Kupfererze Silberschlieche 325 Ct. 81 Pfd. mit 16 Ctr. 19 Pfd. Kupfer, 5 Mrk. 13 Lth. 3 Qt. güldischem Silber.

Vorschlagsblei von der Kupferauflösung 60 Ctr. mit 18 Mrk. — Lth. 3 Qt. — D. güldischem Silber und — Mrk. 2 Lth. 1 Qt. Gold.

Glättblei 1600 Ctr. mit 260 Mrk. — Lth. — Qt. — D. güldischem Silber und 4 Mrk. 11 Lth. Gold.

Summa der verschmolzenen Masse 34805 Ctr. 93 Pfd. mit 1660 Ctr. Blei, 16 Ctr. 19 Pfd. Kupfer, 1991 Mrk. 11 Loth 1 Qt. güldischem Silber und 62 Mrk. 12 Loth 3 Qt. Gold.

Ausgebracht wurden hiervon: Werkblei 1450 Ctr. — Pfd. à Ctr. 12 Loth — Qt. — D. güldisches Silber und 9 D. Gold mit 1450 Ctr. Blei, 1087 Mark 8 Loth güldischem Silber und 38 Mark 3 Loth 1 Qt. 3 D. Gold.

Armverbleiungsstein 33000 Ctr. à 5 Pfd. Blei, 4 Pfd. Kupfer, 3 Loth. 3 Qt. güldisches Silber, 6 D. Gold, mit 165 Ctr. Blei, 132 Ctr. Kupfer, 773 Mrk. 7 Loth — Qt. 1 D. güldischem Silber und 18 Mrk 2 Loth Gold.

Ausgeschiedenes geschmolzenes Ausbrenngekrätz 466 Ctr. à 8 Pfd. Blei, 4 Pfd. Kupfer, 1 Loth güldisches Silber und 20 D. Gold, mit 38 Ctr. 80 Pfd. Blei, 18 Ctr. 4 Pfd. Kupfer, 78 Mark 12 Loth güldischem Silber und 1 Mark 1 Loth 3 Qt. 3 D. Gold.

Ordinäres Ausbrenngekrätz 340 Ctr. à 4 Pfd. Blei, 1 Pfd. Kupfer, 3 Loth güldisches Silber und 8 D. Gold, mit 13 Ctr. 60 Pfd. Blei, 3 Ctr. 40 Pfd. Kupfer, 9 Mark 11 Loth güldischem Silber und 4 Loth 3 Qt. 1 D. Gold.

Summa des Ausbringens 5550 Ctr. Produkte, worin 1667 Ctr. 40 Pfd. Blei, 153 Ctr. 80 Pfd. Kupfer, 1899 Mark 6 Lth. güldisches Silber, 57 Mark 12 Loth — Qt. 3 D. Gold.

Hierbei war der Zugang an Blei 7 Ctr. 40 Pfd., an Kupfer 153 Ct. 60 Pfd.

Der Abgang an güldischem Silber 57 Mark 12 Loth — Qt. 3 D., an Gold 5 Mark 1 Loth 2 Qt. 1 D.

An Kohlen wurden verbraucht 15,910 Säume = 48 p. C. und 5300 Ctr. Kalksteine.

Armverbleiung mit goldreichen Geschicken.

In 24 Zumach- und 381 Schmelzerschichten oder $29^4/_{13}$ Wochenwerken wurden verschmolzen:

In Flammröstöfen verröstete Kiesschlieche: 18,192 Ctr. 55 Pfd. mit 776 Mrk. 3 Loth — Qt. — D. güldischem Silber und 172 Mrk. 11 Loth 2 Qt. 2 D. Gold.

In Flammröstöfen verröstete Silberschlieche 570 Ctr. 25 Pfd. mit 61 Mrk. 10 Loth 1 Qt. — D. güldischem Silber und 18 Mrk. 5 Loth 3 Qt. 1 D. Gold.

In Flammröstöfen verröstete Silbererze 1783 Ctr. 59 Pfd. mit 152 Mrk. 14 Loth — Qt. — D. güldischem Silber und 18 Mrk. 5 Loth 3 Qt. 1 D. Gold.

Summa der Erze und Schlieche 20,552 Ctr. 39 Pfd. mit 990 Mrk. 11 Loth 1 Qt. güldischem Silber und 198 Mrk. 15 Loth 1 Qt. Gold.

Vorschlagsblei von dem Auflösungslechschmelzen 1050 Ctr. à Ctr. 3 Loth güldisches Silber mit 1050 Ctr. Blei, 196 Mrk. 4 Loth güldischem Silber und 1 Mrk. 8 Loth 2 Qt. Gold.

Summa ins Verschmelzen: 21,602 Ctr. 39 Pfd. mit 1050 Ctr. Blei, 1186 Mrk. 15 Loth 1 Qt. güldischem Silber und 198 Mrk. 7 Loth 3 Qt. Gold.

Ausgebracht wurden hiervon: Werkblei 900 Ctr. à Ctr. 11 Loth güldisches Silber und 48 D. Gold mit 618 Mark 12 Loth güldischem Silber und 116 Mark 4 Loth — Qt. 2 D. Gold.

Armverbleiungslech 2460 Ctr. à Ctr. 5 Pfd. Blei, 4 Pfd. Kupfer, 3 Loth güldisches Silber und 34 D. Gold mit 123 Ctr. Blei, 98 Ctr. 40 Pfd. Kupfer und 461 Mrk. 4 Loth güldischem Silber und 61 Mrk. 4 Loth — Qt. 2 D. Gold.

Geschiedenes Ausbrenngekrätz 280 Ctr. à 7 Pfd. Blei, 3 Pfd. Kupfer, 1 Loth 3 Qt. güldisches Silber, 50 D. Gold, mit 19 Ctr. 60 Pfd. Blei, 8 Ctr. 40 Pfd. Kupfer, 30 Mrk. 10 Loth güldischem Silber und 4 Mrk. 11 Loth Gold.

Ordinäres Ausbrenngekrätz 200 Ctr. à Ctr. 3 Pfd. Blei, 1 Pfd. Kupfer, 3 Qt. güldisches Silber, 20 D. Gold mit 6 Ctr. Blei, 2 Ctr. Kupfer, 9 Mark 6 Loth güldischem Silber und — Mrk. 11 Loth 2 Qt. 3 D. Gold.

Summa des Ausbringens 3840 Ctr. Produkte, worin 1148 Ctr. 60 Pfd. Blei, 108 Ctr. 80 Pfd. Kupfer, 1120 Mrk. güldisches Silber und 182 Mark 11 Loth — Qt. 1 D. Gold, und 13,000 Ctr. Schlacken.

Der Zugang an Kupfer betrug bei dieser Arbeit 108 Ctr. 80 Pfd, der Abgang an Blei 1 Ctr. 40 Pfd., an güldischem Silber 66 Mark 15 Loth 1 Qt., an Gold 15 Mark 12 Loth 2 Qt. 3 D.

Der Kohlenverbrauch betrug 9864 Säume = 48 p. C.; an Kalkstein wurden verbraucht 3360 Centner.

Kupferauflösung in Halbhohöfen.

In 6 Zumach- und 169 Schmelzerschichten oder 13 Wochenwerken wurden verschmolzen:

Geröstetes Lech vom Reichverbleiungs-Lechschmelzen: 2010 Ctr. à Ctr. 9 Pfd. Blei, 24 Pfd. Kupfer, 3 Loth 2 Qt.

güldisches Silber mit 180 Ctr. 90 Pfd. Blei, 482 Ctr. 40 Pfd. Kupfer, 427 Mark 3 Lth. güldischem Silber.

Geröstetes geschiedenes Ausbrenngekrätz 112 Ctr. à Ctr. 20 Pfd. Blei, 18 Pfd. Kupfer und 2 Loth güldisches Silber mit 22 Ctr. 40 Pfd. Blei, 20 Ctr. 16 Pfd. Kupfer, 14 Mark güldischem Silber.

Lech vom Armverbleiungslechschmelzen 330 Ctr. à Ctr. 5 Pfd. Blei, 20 Pfd. Kupfer, 3 Loth 2 Qt. güldisches Silber 2 D. Gold, mit 16 Ctr. 50 Pfd. Blei, 66 Ctr. Kupfer, 72 Mark 3 Loth güldischem Silber und 9 Mark — Loth 1 Qt. Gold.

Saigergekrätz vom Schmelzen des Auflösungsleches 100 Ctr. à 40 Pfd. Blei, 30 Pfd. Kupfer, 2 Loth güldisches Silber, 3 D. Gold mit 40 Ctr. Blei, 30 Ctr. Kupfer, 12 Mark 8 Loth güldischem Silber und 2 Loth 1 Qt. 1 D. Gold.

Reiche Glätte 1000 Ctr. à 80 Pfd. Blei, 1 Loth güldisches Silber, 5 D. Gold, in Summa 800 Ctr. Blei, 62 Mrk. 8 Loth güldisches Silber und 1 Mrk. 3 Loth 2 Qt. Gold.

Ordinäre Glätte 1100 Ctr. à 90 Pfd. Blei, 1 Qt. güldisches Silber und 7 D. Gold, mit 990 Ctr. Blei, 17 Mark 3 Loth güldischem Silber und 7 Loth 2 Qt. Gold.

Schwarzkupfer von *Borsa* 250 Ct. à 87$\frac{1}{4}$ Pfd. Kupfer, 9 Mark 3 Loth 1 Qt. güldisches Silber, 2 D. Gold mit 218 Ctr. 12 Pfd. Kupfer, 153 Mark 5 Loth — Qt. 2 D. güldischem Silber und 1 Mark 3 Loth — Qt. 2 D. Gold.

Summa der verschmolzenen Produkte 4962 Ct. mit 2049 Ctr. 80 Pfd. Blei, 816 Ctr. 68 Pfd. Kupfer, 758 Mark 14 Loth — Qt. 2 D. güldisches Silber und 3 Mark 10 Loth 1 Qt. 1 D. Gold.

Ausgebracht wurde hiervon: Armes Werkblei 1756 Ctr. à Ctr. 4 Loth 3 Qt. 1 D. güldisches Silber und 2 D. Gold mit 528 Mark 2 Loth 3 Qt. güldischem Silber und 4 Mrk. 2 Loth Gold.

Auflösungsleche 1900 Ctr. à Ctr. 13 Pfd. Blei, 42 Pfd. Kupfer, 2 Loth güldisches Silber und $\frac{1}{2}$ D. Gold, mit 247

Ctr. Blei, 798 Ctr. Kupfer, 237 Mark 8 Loth güldischem Silber und 7 Loth 1 Qt. 2 D. Gold.

Ausgebracht wurden hiervon 3656 Ctr. Produkte, worin 2003 Ctr. Blei, 789 Ctr. Kupfer, 765 Mark 10 Loth 3 Qt. güldisches Silber und 4 Mark 9 Loth 1 Qt. 1 D. Gold.

Der Bleiverlust betrug gegen das Vorlaufen 46 Ctr. 80 Pfd., der Kupferverlust 18 Ctr. 68 Pfd.

Der Zugang an güldischem Silber und Gold, wegen Unsicherheit der Proben im Kleinen, 6 Mark 12 Loth 2 Qt. 2 D. güldisches Silber und — Mark 15 Loth — Qt. 1 D. Gold.

Der Verbrauch an Kohlen betrug 1470 Säume = 30 p. C.
Der Verbrauch an Eisen betrug 140 Ctr. = 5 p. C.

Inhalt des ersten Bandes.

Erstes Heft.

Zur organischen Chemie und Physiologie.

5 11

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Zweites Heft.

Zur analytischen Chemie, in mineralogischer und technischer Hinsicht.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Drittes Heft.

Ueber Brom und Jod.

Alkalimetalle.

Zur organischen und Agriculturchemie.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Viertes Heft.

Metallurgie.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Fünftes Heft.

Organische Chemie.

Metallurgie.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Sechstes Heft.

Mineral- und Quellwässer.

Zur organischen und Agriculturchemie.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Siebentes Heft.

Organische Chemie.

Metalle.

Guss und Druck von Friedrich Nies in Leipzig.



